

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TELMA SOARES

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS COM RADIAÇÃO UV E UV/H₂O₂
NA DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

CURITIBA
2011

TELMA SOARES

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS COM RADIAÇÃO UV E UV/H₂O₂
NA DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

Dissertação apresentada como pré-requisito ao
Título de Mestre do Programa de Pós Graduação
em Mestrado Profissional em Meio Ambiente
Urbano e Industrial, do Setor de Tecnologia da
Universidade Federal do Paraná, Universidade de
Stuttgart - Alemanha e SENAI-PR.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a.Daniela Neuffer
Co-orientador: Prof.^a. Dr.^a. Karen Juliana do Amaral

CURITIBA
2011

S676

Soares, Telma

Avaliação da eficiência de tratamentos com radiação UV e UV/H₂O₂ na degradação de micropoluentes orgânicos / Telma Soares . – Curitiba, 2011.

123 f. : il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado profissional) – Universidade Federal do Paraná, SENAI - PR, *Universität Stuttgart*, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientadora: Daniela Neuffer

Coorientador: Karen Juliana do Amaral

Radiação ultravioleta. 2. Águas -- Purificação -- Filtração .
3. Poluentes orgânicos aquáticos. I. Universidade Federal do Paraná.
II. Neuffer, Daniela. III. Amaral, Karen Juliana do. IV. Título.

CDD: 628.1662

TERMO DE APROVAÇÃO

TELMA SOARES

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS ATRAVÉS DE TRATAMENTO COM RADIAÇÃO UV E UV/H₂O₂

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a):



Prof(a). Dr(a). **DANIELA NEUFFER**

Universität Stuttgart



Prof(a). Dr(a). **KAREN JULIANA DO AMARAL**

Universität Stuttgart



Prof(a). Dr(a). **PAULO ROBERTO JANISSEK**

Universidade Positivo



Prof(a). Dr(a). **MARGARETE CASAGRANDE LASS ERBE**

DEQ, UFPR

Curitiba, 20 de outubro de 2011.

A Deus e a toda a minha família, meu pai, minha mãe e minhas irmãs: Simone, Silmara, Solange, Silvonete, Silvana e meu irmão Adilson e também minhas amadas sobrinhas Kelly e Vitoria e o meu amado sobrinho Fernando e também meus cunhados (a), por me apoiarem nas minhas decisões e nas horas difíceis.

Amo vocês...

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade e a graça de poder realizar este sonho.

A minha família pelo apoio e dedicação em todos os momentos, pela confiança.

A minha professora Dr^a. Daniela Neuffer amizade, pela confiança e atenção durante a estadia na Alemanha.

A professora Dr^a. Karen Juliana do Amaral pela dedicação e atenção nessa conclusão desse trabalho.

Ao professor Dr. Bertram Kuch, do Instituto ISWA e toda a sua equipe pela dedicação e atenção no período da execução dos experimentos.

A Marielle pela sua dedicação e atenção durante todo o mestrado.

A professora Dr^a. Patrícia Charvet por sua atenção, incentivo e colaboração e carinho durante a defesa de qualificação.

Aos meus amigos do mestrado pela companhia e amizade nessa jornada, em especial aos amigos Juliano e Leopoldo, pela companhia e amizade durante os 8 meses na Alemanha.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

Aprendi e decidi

E assim, depois de muito esperar, num dia como outro qualquer, decidi triunfar.....

Decidi não esperar as oportunidades e, sim, eu mesmo buscá-las.

Decidi ver cada problema como uma oportunidade de encontrar uma solução.

Decidi ver cada deserto como uma possibilidade de encontrar um oásis.

Decidi ver cada noite como um mistério a resolver.

Decidi ver cada dia como uma nova oportunidade de ser feliz.

Naquele dia, descobri que meu único rival não era mais que minhas próprias limitações e
que enfrentá-las era a única e melhor forma de as superar.

Naquele dia, descobri que eu não era o melhor e que talvez eu nunca tenha sido.

Deixei de me importar com quem ganha ou perde; agora, me importa simplesmente saber
melhor o que fazer.

Aprendi que o difícil não é chegar lá em cima, e, sim, deixar de subir.

Aprendi que o melhor triunfo que posso ter é ter o direito de chamar alguém de "amigo".

Descobri que o amor é mais que um simples estado de enamoramento, "o amor é uma
filosofia de vida".

Naquele dia, deixei de ser um reflexo dos meus escassos triunfos passados e passei a ser a
minha própria tênue luz deste presente.

Aprendi que de nada serve ser luz se não vai iluminar o caminho dos demais.

Naquele dia, decidi trocar tantas coisas.....

Naquele dia, aprendi que os sonhos são somente pra fazer-se realidade.

E, desde aquele dia, já não durmo para descansar..... Agora, simplesmente, durmo para
sonhar.

Walt Disney

RESUMO

A contaminação dos ambientes aquáticos por micropoluentes orgânicos tornou-se alvo de inúmeras pesquisas a fim de verificar os impactos no ambiente. Esses compostos podem apresentar efeitos ecotoxicológicos, provocando alterações nos seres vivos, mesmo em concentrações muito pequenas no ambiente. Os micropoluentes orgânicos chegam ao ambiente, principalmente, por meio dos lançamentos de efluentes domésticos nos corpos hídricos, através das estações de tratamento. Apesar das pesquisas apontarem os problemas decorrentes da presença dessas substâncias no meio ambiente, ainda não há no sistema de tratamento de efluente convencional uma remoção destes compostos. Por isso, constatou-se a necessidade de realizar testes experimentais para verificar a eficiência de remoção desses grupos de substância, com tecnologias avançadas de tratamento de efluente doméstico, como os processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs são técnicas que envolvem a geração de radicais altamente reativos como, por exemplo, os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são capazes de oxidar contaminantes orgânicos, formando água, dióxido de carbono e íons inorgânicos ou ainda, transformá-los em compostos intermediários mais biodegradáveis. Os POAs, utilizados nos testes experimentais dessa pesquisa, foram os processos de tratamento por radiação ultravioleta, o UV e radiação ultravioleta em combinação com o catalisador líquido H_2O_2 o UV/ H_2O_2 . Embora exista a necessidade de remover essas substâncias dos efluentes domésticos, nas legislações ambientais vigentes na Alemanha e no Brasil ainda não constam padrões de lançamento para este grupo de micropoluentes orgânicos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho avaliar a resposta de degradação dos poluentes HHCB, HHCB – lactona, do grupo de higiene pessoal, o DEET do grupo dos repelentes e o diclofenaco, carbamazepina e lidocaína do grupo dos fármacos, na presença dos tratamentos UV e UV/ H_2O_2 . Para a execução deste experimento foi considerado algumas variáveis, como pH, tempo de contato e filtração e não filtração das amostras de efluente das Estação de tratamento municipal de Büsnau, da cidade de Stuttgart na Alemanha. Assim, utilizando da metodologia de extração líquido – líquido (ELL) e da análise cromatográfica, por meio do cromatógrafo gasoso com sistema de detecção de massa (CG-MS), pode-se verificar a resposta de degradação dos micropoluentes orgânicos emergentes na presença dos tratamentos UV e de UV/ H_2O_2 . Os resultados obtidos com os tratamentos UV e UV/ H_2O_2 demonstram que cada micropoluente teve uma resposta diferente para cada procedimento. No tratamento UV, os resultados foram melhores com as substâncias HHCB, diclofenaco, com as amostras filtradas de pH 4, com tempo de 5 minutos de contato. Já o tratamento UV/ H_2O_2 apresentou um resultado mais eficaz com os poluentes HHCB – lactona, AHTN e lidocaína, nas amostras filtradas, com pH 4; sendo que o composto HHCB – lactona apresentou uma degradação na amostra filtrada, com pH 9, no final de 5 minutos de tratamento. No que se refere às substâncias DEET e carbamazepina os resultados foram semelhantes tanto para o tratamento UV quanto para o UV/ H_2O_2 , nas amostras filtradas e não filtradas, com pH 4, com o tempo de 5 minutos.

Palavras chaves: micropoluente orgânico, processos oxidativos, degradação.

ABSTRACT

The contamination of the aquatic environment by organic micropollutants became the focus of several studies in order to verify its impacts to the environment. These organic compounds may present toxicological effects, causing changes to the living beings, even in very low concentration in the environment. The organic micropollutants are originated mainly by the dumping of domestic effluents from hydric bodies through the water treatment stations. Despite the resources point out the problems caused by the presence of these substances in the environment, there is no way to remove these organic compounds on regular system of treatment of effluents. That's why, it was found necessary to make tests to verify the efficiency of removal of these groups of substances with advanced technology to treat residential effluents. As the advanced oxidative processes (POAs). The POAs are techniques that involve the creation of radicals highly reactive, as for instance, the hydroxyl radicals (-OH), that are capable of oxidate organic contaminants, forming water, carbon dioxide and inorganic ions, or even, turn them into intermediate compounds more environment friendly. The POAs used as experimental tests for this resource were the procedures of treatment by ultraviolet radiation. The UV and ultraviolet radiation combined with the liquid catalyst H_2O_2 and UVH_2O_2 . Although is necessary to remove those substances from the residential effluents according to environmental agreements found in Germany and Brazil there are still no patterns of usage for this group of organic micropollutants. This said, the objective of this project is to verify the response of the degradation of the pollutants HHCB, HHCB - lactone from the group of personal hygiene, the DEET from the group of repellents and the diclofenac, carbamazepine and lidocaine from the group of pharmacy drugs in the presence of UV and UVH_2O_2 . For the execution of this experiment some variables were considered as the pH, contact time and filtration and not filtration of the samples of effluents from the town's water treatment station of Bösau located in Stuttgart in Germany. This way, using the methodology of liquid - liquid extraction (ELL) and the chromatographic analysis made by a gas chromatography with a system of mass detection (GC-MS), the response of the degradation of the organic micropollutants can be verified in the presence of the treatments UV and UVH_2O_2 . The results achieved with the treatments UV and UVH_2O_2 show that each pollutant had a different response to each procedure. The UV treatment shows better results with the substances HHCB, diclofenac, with the filtered samples with pH 4, within 5 minutes of contact. The UVH_2O_2 treatment in other hand showed a result more efficient with the pollutant HHCB - lactone AHTN and lidocaine for the filtered samples with pH 4 given that the compound HHCB - lactone presented a degradation on the filtered sample with pH 9 after 5 minutes of treatment. About the DEET and carbamazepine the results were similar for the treatment UV and UVH_2O_2 for the filtered samples and non filtered samples with pH 4 within 5 minutes.

Key-words: organic micropollutant, oxidative processes, degradation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CROQUI DO TRATAMENTO DE EFLUENTE MUNICIPAL	17
FIGURA 2 - SEQUÊNCIAS DOS TRATAMENTOS	17
FIGURA 3 - EXEMPLOS DE FONTES DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES.	26
FIGURA 4 - PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADOS	31
FIGURA 5- ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO MOSTRANDO AS FAIXAS DO UV	34
FIGURA 6 - ESFERAS LEGISLATIVAS NA ALEMANHA	49
FIGURA 7 - HIERARQUIA DOS ÓRGÃOS AMBIENTAIS NO BRASIL.	54
FIGURA 8 - ESTRUTURA POLÍTICO - INSTITUCIONAL DO SISTEMA NACIONAL DE GERENCIAMENTO DE RECURSOS.....	55
FIGURA 9 - LOCALIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE BÜSNAU.	59
FIGURA 10 - ESTAÇÃO DE TRATAMENTO EFLUENTE BÜSNAU – CLARIFICAÇÃO SECUNDÁRIA	59
FIGURA 11 - REATOR UV.....	63
FIGURA 12 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO	65
FIGURA 13 - EVAPO. VAPOTHERM COM GÁS NITROGÊNIO	66

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1- CONCENTRAÇÃO DO HHCB COM TRATAMENTO RADIAÇÃO UV.	69
GRÁFICO 2 - TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB COM O TRATAMENTO UV	70
GRÁFICO 3 - CONCENTRAÇÃO DO HHCB – LACTONA COM O TRATAMENTO RADIAÇÃO UV.....	71
GRÁFICO 4 - TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB – LACTONA COM O TRATAMENTO UV	71
GRÁFICO 5 - CONCENTRAÇÃO DO AHTN TRATAMENTO COM O TRATAMENTO UV	72
GRÁFICO 6 - TAXA DE REMOÇÃO DO AHTN COM O TRATAMNETO UV	73
GRÁFICO 7 - CONCENTRAÇÃO DO DEET COM O TRATAMENTO COM RADIAÇÃO UV.....	74
GRÁFICO 8 - TAXA DE REMOÇÃO DO DEET COMO O TRATAMENTO UV.....	74
GRÁFICO 9 - CONCENTRAÇÃO DO DICLOFENACO COM TRATAMENTO UV....	76
GRÁFICO 10 - TAXA DE REMOÇÃO DO DICLOFENACO COM O TRATAMENTO UV	76
GRÁFICO 11- CONCENTRAÇÃO DE CARBAMAZEPINA COM O TRATAMENTO UV	77
GRÁFICO 12 - TAXA DE REMOÇÃO DA CARBAMAZEPINA COM O TRATAMENTO UV.....	78
GRÁFICO 13 - CONCENTRAÇÃO DA LIDOCAÍNA COM O TRATAMENTO UV.....	79
GRÁFICO 14 - TAXA DE REMOÇÃO DA LIDOCAÍNA COM O TRATAMENTO UV	79
GRÁFICO 15 - CONCENTRAÇÃO DO HHCB COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	81
GRÁFICO 16 - TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	81
GRÁFICO 17 - CONCENTRAÇÃO DO HHCB – LACTONA COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	82
GRÁFICO 18 - TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB – LACTONA COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	83
GRÁFICO 19 - CONCENTRAÇÃO DO AHTN COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	84
GRÁFICO 20 - TAXA DE REMOÇÃO DO AHTN COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	84
GRÁFICO 21 - CONCENTRAÇÃO DO DEET COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	86
GRÁFICO 22 - TAXA DE REMOÇÃO DO DEET COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂ .	86

GRÁFICO 23 - CONCENTRAÇÃO DO DICLOFENACO COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	88
GRÁFICO 24 - TAXA DE REMOÇÃO DO DICLOFENACO COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	88
GRÁFICO 25 - CONCENTRAÇÃO DA CARBAMAZEPINA COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	89
GRÁFICO 26 - TAXA DE REMOÇÃO DA CARBAMAZEPINA COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	90
GRÁFICO 27 - CONCENTRAÇÃO DA LIDOCAÍNA COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	91
GRÁFICO 28 - TAXA DE REMOÇÃO DA LIDOCAÍNA COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	92
GRÁFICO 29 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H ₂ O ₂	96
GRÁFICO 30 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB-LACTONA ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H ₂ O ₂	97
GRÁFICO 31 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO AHTN ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H ₂ O ₂	98
GRÁFICO 32 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO DEET ENTRE DOS TRATAMENTOS	99
GRÁFICO 33 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO DICLOFENACO ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H ₂ O ₂	100
GRÁFICO 34 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DA CARBAMAZEPINA ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H ₂ O ₂	101
GRÁFICO 35 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DA LIDOCAÍNA ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H ₂ O ₂	102

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1- EXEMPLO DE DOIS GRUPOS DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS	20
QUADRO 2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL: HHCB, HHCB – LACTONA E AHTN.	22
QUADRO 3– CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO REPELENTE DEET.	23
QUADRO 4– CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS FÁRMACOS.	25
QUADRO 5 – RESUMO DAS EXPERIÊNCIA COM O TRATAMENTO UV EM MICROPOLUENTE ORGÂNICO.....	42
QUADRO 6 – RESUMO DAS EXPERIÊNCIA COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂ EM MICROPOLUENTE ORGÂNICO.....	45
QUADRO 7 - PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTE MUNICIPAL, SEGUNDA LEI ABVV.....	52
QUADRO 8 – PADRÕES DE LANÇAMENTO COM SEUS LIMITES MÁXIMOS.....	57
QUADRO 9- DESCRIÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS UV E UV/H ₂ O ₂	61
QUADRO 10– VALORES DA TAXA DE REMOÇÃO DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS SOB AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TEMPO E PH NO TRATAMENTO UV.....	94
QUADRO 11 – VALORES DA TAXA DE REMOÇÃO DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS SOB AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TEMPO E PH NA PRESENÇA DO TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂	95

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO	17
2.2 MICROPOLUENTES ORGÂNICOS	19
2.2.1 Definição de micropoluentes orgânicos	19
2.2.1.1 Produtos de higiene pessoal	21
2.2.1.2 Repelente	23
2.2.1.3 Fármacos	24
2.2.2 Fontes dos micropoluentes orgânicos	26
2.2.3 Ecotoxicologia dos micropoluentes no ambiente	27
2.2.3.1 Produtos de higiene pessoal	28
2.2.3.2 Repelentes	28
2.2.3.3 Fármacos	29
2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADO PARA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES	30
2.3.1 Pprocessos oxidativos avançados (poas)	32
2.3.1.1 Processo por radiação ultravioleta (uv)	34
2.3.1.2 Processo uv/h ₂ O ₂	37
2.3.2 Experiência com tratamento uv para desinfecção de água e efluente doméstico	39
2.3.3 Experiência com tratamento uv em efluente doméstico e solução aquosa em laboratório	40
2.3.4 Experiência com tratamento uv/h ₂ O ₂ em efluente e solução aquosa em laboratório	43
2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	45
2.4.1 Legislação ambiental da Europa	47
2.4.1.1 Legislação ambiental da Alemanha	48
2.4.1.2 Legislação ambiental do Brasil	52
2.4.1.3 Legislação ambiental no Paraná	56

3 MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO	59
3.1.1 Coleta das amostras experimentais	60
3.1.2 Planejamento experimental	60
3.1.2.1 Tratamento uv	60
3.1.2.2 Tratamento uv/h ₂ O ₂	62
3.1.3 Características do reator uv	63
3.2 METODOLOGIA	64
3.2.1 Preparação das amostras para o processo de extração	64
3.2.2 Método de extração líquido – líquido (ell)	64
3.2.2.1 Etapa de extração	65
3.2.2.2 Etapa de concentração	65
3.2.2.3 Etapa de quantificação	66
3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	67
 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	 68
4.1 TRATAMENTO UV E SUA INFLUÊNCIA NAS DEGRADAÇÕES DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS	68
4.1.1 Produtos de higiene pessoal	68
4.1.1.1 HHCB	69
4.1.1.2 HHC - Lactona	70
4.1.1.3 AHTN	72
4.1.2 Repelente	73
4.1.2.1 DEET	73
4.1.3 Fármacos	75
4.1.3.1 Diclofenaco	75
4.1.3.2 Carbamazepina	77
4.1.3.3 Lidocaína	78
4.2 TRATAMENTOS UV/H ₂ O ₂ E SUAS INFLUÊNCIAS NAS DEGRADAÇÕES DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS	80
4.2.1 Produtos de higiene pessoal	80
4.2.1.1 HHCB	80
4.2.1.2 HHCB – Lactona	82
4.2.1.3 AHTN	83
4.2.2 Repelente	85
4.2.2.1 DEET	85

4.2.3 Fármacos	87
4.2.3.1 Diclofenaco.....	87
4.2.3.2 Carbamazepina	89
4.2.3.3 Lidocaína.....	90
4.3 COMPARAÇÃO DO TRATAMENTO UV E COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂ NAS DEGRADAÇÕES DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS	92
4.3.1 Produtos de higiene pessoal	96
4.3.1.1 HHCB	96
4.3.1.2 HHCB – Lactona.....	97
4.3.1.3 AHTN.....	98
4.3.2 Repelente	98
4.3.2.1 DEET	99
4.3.3 Fármacos	99
4.3.3.1 Diclofenaco.....	100
4.3.3.2 Carbamazepina	101
4.3.3.3 Lidocaína.....	101
 5 CONCLUSÃO	 103
 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS POSTERIORES	 105
 REFERÊNCIAS.....	 106

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos ambientes aquáticos por micropoluentes alertou a comunidade científica, uma vez que suas concentrações aumentaram expressivamente nos ecossistemas nos últimos anos (BILA & DEZOTTI 2007), comprometendo o equilíbrio ambiental e o bem estar das gerações futuras (COLBORN *et al.*, 2002).

Os micropoluentes orgânicos são classificados de acordo com suas características químicas específicas e toxicológicas e divididos em dois grupos: os poluentes orgânicos persistentes, os POPs, e os micropoluentes orgânicos emergentes (BILA & DEZOTTI 2007).

Os POPs são aqueles que possuem características acumulativas nos tecidos dos seres vivos, caracterizando uma resistência a biodegradação, o que favorece a sua permanência no ambiente ao longo da cadeia alimentar. Devido a essas propriedades os POPs foram largamente estudados e existem diversos trabalhos sobre seus efeitos e impactos no ambiente (JONES & VOOG, 1999; LOGANATHAN & KANNAN, 1994). O grupo dos micropoluentes orgânicos emergentes possui substâncias que são suspeitas de provocar alterações nos seres vivos, mesmo apresentando concentrações muito pequenas no ambiente. Este grupo de micropolvente é considerado nas literaturas nacionais e internacionais como substâncias com potencial poluidor, o que despertou a curiosidade dos pesquisadores em verificar seus efeitos ecotoxicológicos no ambiente (DÍAZ-CRUZ & BARCELÓ, 2009). São considerados micropoluentes orgânicos emergentes os grupos de higiene pessoal, os repelentes, os fármacos, os aceleradores de vulcanização entre outros. Tais compostos são encontrados em efluentes domésticos na ordem ngL^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (MELO *et al.*, 2009).

Apesar das pesquisas apontarem os problemas decorrentes da presença dessas substâncias no meio ambiente, ainda não há um sistema de tratamento de efluente convencional. Dessa forma, o presente estudo visa contribuir para melhoria dessa problemática, verificando técnicas de tratamento avançado para remoção dos micropoluentes orgânicos do efluente doméstico.

A pesquisa desenvolvida visa identificar os efeitos ecotoxicológicos de alguns micropoluentes pertencentes aos grupos de higiene pessoal HHCB, HHCB – lactona e o AHTN, o repelente DEET e os fármacos, diclofenaco, carbamazepina e a

lidocaína. E, ainda, será verificada a resposta de degradação destes compostos pelos processos oxidativos avançados (POAs).

Os processos oxidativos avançados são estudados como uma alternativa, ou mesmo em combinação com os tratamentos convencionais nas estações de tratamento para a degradação de micropoluentes (MELO *et al.*, 2009). Para este trabalho foi verificado o processo de tratamento com radiação UV e o tratamento UV com combinação com H_2O_2 . Comumente esses tratamentos são empregados na desinfecção de água e efluente e no tratamento de água subterrânea. Essa pesquisa foi realizada com o efluente da clarificação secundária da estação de tratamento de Büsnau, no Instituto *ISWA da Universität Stuttgart* na Alemanha.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de degradação de micropoluentes orgânicos através de tratamentos com radiação UV e UV/ H_2O_2 , de efluente da estação de tratamento de efluente municipal de Büsnau na cidade de Stuttgart Alemanha.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as características dos micropoluentes orgânicos, suas fontes e seus possíveis efeitos ecotoxicológicos;
- Levantar os tratamentos avançados atualmente utilizados para tratamento de efluentes e suas aplicações atuais, com ênfase ao tratamento UV e UV/ H_2O_2 ;
- Pesquisar as legislações ambientais aplicáveis para o lançamento de efluente na Alemanha e no Brasil;
- Verificar em laboratório, sob diferentes condições de tempo, pH, filtração e não filtração, a possível degradação dos micropoluentes orgânicos pertencentes aos grupos de higiene pessoal HHCB, HHCB – lactona e AHTN, o repelente DEET e os fármacos diclofenaco, carbamazepina e a lidocaína, por meio dos tratamentos com radiação UV e a combinação de UV/ H_2O_2 ;
- Comparar os resultados obtidos em laboratório e os possíveis efeitos dos tratamentos UV e UV/ H_2O_2 na degradação dos micropoluentes orgânicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO

O processo de tratamento de efluente é dividido em níveis, de acordo com o grau de remoção de poluentes que se queira atingir (OLIVEIRA, 2006). Essas etapas podem ser classificadas como: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário ou avançado, como mostra a figura 1.

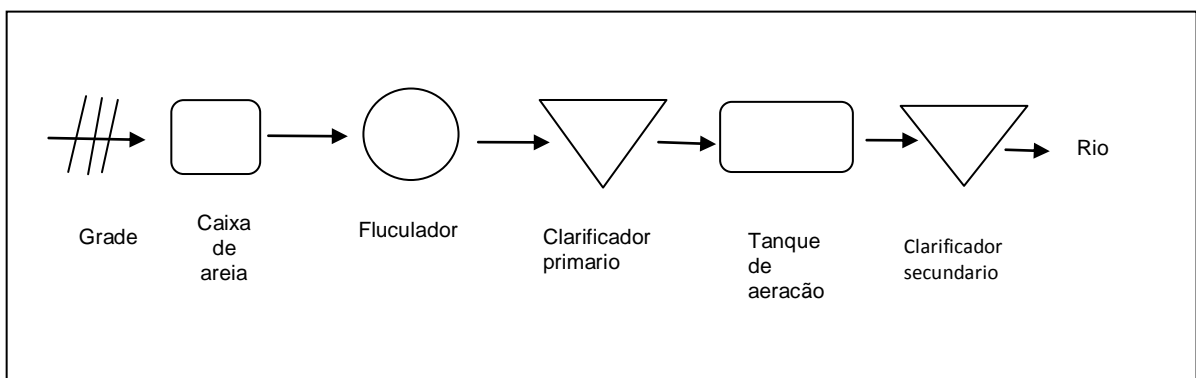


FIGURA 1 - CROQUI DO TRATAMENTO DE EFLUENTE MUNICIPAL
FONTE: O autor (2011)

A figura 2 representa a sequência dos tratamentos apresentado na figura 1.

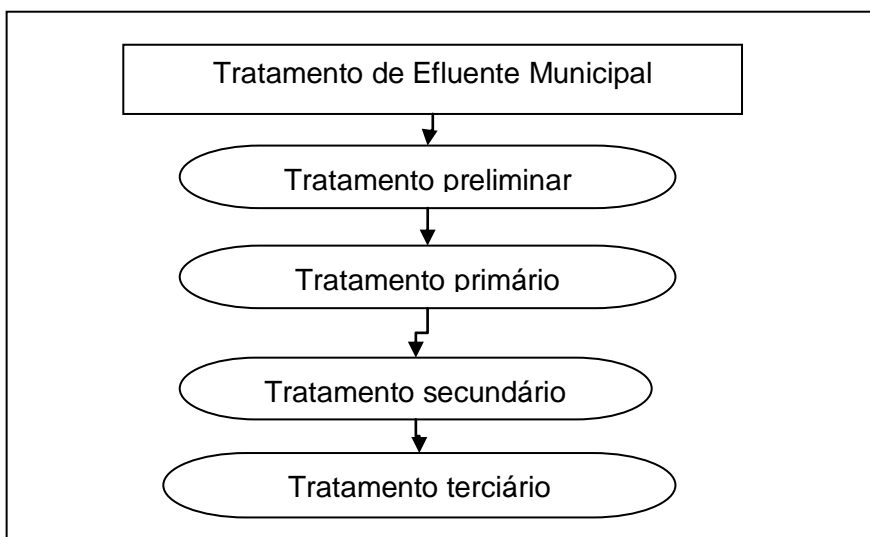


FIGURA 2 – SEQUÊNCIAS DOS TRATAMENTOS
FONTE: O autor (2011)

De acordo com VON SPERLING (1996), as etapas dos tratamentos podem ser caracterizadas das seguintes formas:

- Tratamento preliminar

No tratamento preliminar ocorrem os processos físico-químicos. Nessa parte é realizada a remoção dos materiais em suspensão do efluente, através de grades que removem os materiais com maiores dimensões. Já a separação da água residual das areias é realizada por meio de canais de desarenação.

- Tratamento primário

Tratamento primário ocorre a separação de partículas líquidas ou sólidas através de um processo de floculação e/ou sedimentação, utilizando floculador e sedimentador primário, para remover parte da matéria orgânica.

- Tratamento secundário

No tratamento secundário ocorre a remoção da matéria orgânica, por meio das reações bioquímicas. Essa etapa do tratamento também é conhecida como fase biológica, na qual a matéria orgânica é degradada por microrganismos. O sistema de tratamento secundário é constituído por filtros biológicos, reatores de lodo ativado e o decantador secundário, para separar os microrganismos do efluente tratado. Tal sistema biológico pode ser aeróbio ou anaeróbio (PITA, 2002).

Os reatores biológicos empregados nesta etapa do tratamento reproduzem as atividades naturais da estabilização da matéria orgânica no ambiente (OLIVEIRA, 2006).

- Tratamento terciário

A etapa do tratamento terciário (também pode ser chamado de avançado) consiste em uma série de processos destinados a melhorar a qualidade do efluente proveniente do tratamento primário e secundário.

Geralmente, o tratamento terciário pode ser utilizado para efetuar a desinfecção da água residual, para a redução de micropoluentes sólidos em suspensão, carga orgânica residual, cor, sais minerais e metais tóxicos de maneira a permitir a sua reutilização (GONÇALVES *et al*, 2003).

No que se refere ao efluente da clarificação, a sua origem em uma estação de tratamento de esgoto corresponde ao processo de tratamento secundário, ou seja, se não houver um tratamento terciário, ele pode ser lançado diretamente nos corpos hídricos.

2.2 MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

Na química ambiental, o estudo dos micropoluentes orgânicos em ecossistemas aquáticos é um campo que ganhou muita atenção, pois essas substâncias, mesmo em pequenas concentrações, são capazes de provocar uma série de efeitos nocivos ao ambiente.

Entende-se como micropoluentes os compostos químicos usualmente encontrados em concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} no meio ambiente (BILA & DEZOTTI 2007). Observa-se que devido ao crescimento demográfico e industrial os aportes destes contaminantes apresentaram um aumento expressivo nos últimos anos nos ecossistemas aquáticos de todo o mundo (MELO *et al.*, 2009).

2.2.1 Definição de micropoluentes orgânicos

Pode-se definir como micropoluentes orgânicos alguns compostos químicos pertencentes aos grupos dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) e micropoluentes orgânicos emergentes. Essas substâncias podem provocar alterações nos organismos e no meio ambiente (REIS FILHO *et al.*, 2007).

Os riscos provocados por essas substâncias estão associados com os efeitos específicos de cada grupo apresentado no quadro 1.

Micropoluentes orgânicos	
Poluentes orgânicos persistentes (POPs)	Poluentes orgânicos emergentes
Aldrina	Inibidores de chama
Endrina	Aceleradores de vulcanização
Heptacloro	Produtos de Higiene Pessoal
DDT	Repelentes
PCBs	Fármacos
Dioxinas	Hormônios
Outros	Outros

QUADRO 1- EXEMPLO DE DOIS GRUPOS DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS
 FONTE: O autor (2011)

Os POPs são substâncias químicas tóxicas que apresentam resistência à biodegradação. Esta característica favorece a sua permanência por longo período de tempo no ambiente e a bioacumulação nos tecidos gordurosos dos seres vivos. Também apresentam toxicidade aguda e crônica mesmo em baixas concentrações e possuem capacidade de percorrer longas distâncias, até milhares de quilômetros de sua fonte de origem (BILA & DEZOTTI 2007). Propagam - se pelo ar, pela água e pelas espécies migratórias e acumulam-se nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

Os poluentes orgânicos emergentes são definidos como qualquer substância química natural ou sintética, que no decorrer de sua história não eram monitorados e também não eram considerados poluentes de risco. Entende-se que essas substâncias, mesmo em baixas concentrações, oferecem risco a saúde humana e ao meio ambiente (REIS FILHO *et al.*, 2007). Assim, pode-se caracterizar como micropoluentes emergentes os grupos dos inibidores de chama, os aceleradores de vulcanização, os fármacos, os produtos de higiene pessoal, os repelentes e os hormônios naturais e sintéticos. Essas substâncias são utilizadas no cotidiano da sociedade moderna e, por isso, suas concentrações aumentaram significativamente nos ecossistemas aquáticos nas últimas décadas (REIS FILHO *et al.*, 2007).

Estes produtos químicos orgânicos sintéticos foram desenvolvidos para o emprego de benefícios a sociedade, mas a sua ocorrência no meio ambiente pode causar riscos potenciais à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos (HAGGARD *et al.*, 2006). Nota-se que uma porcentagem significativa dos diferentes poluentes

encontrados nos corpos de água superficiais ou subterrâneos são provenientes das águas residuais, das estações de tratamento de esgoto municipal ou industrial (WANG, 2001). Um exemplo é o fármaco diclofenaco, que apresentou toxicidade aguda a truta arco-íres (*Oncorhynchus mykiss*) a uma concentração de apenas 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (SANTOS *et al.*, 2010a).

Na sequência, far-se-á uma descrição das características dos produtos de higiene pessoal, repelentes e fármacos a fim de conhecer algumas de suas propriedades químicas e os seus usos.

2.2.1.1 Produtos de higiene pessoal

Os produtos de higiene pessoal são caracterizados como compostos constituídos por substâncias naturais e sintéticas. Tem como finalidade de uso externo para a proteção, limpeza, correção de odores nas diversas partes do corpo como, por exemplo: pele, sistema capilar, cavidade oral e etc. De acordo com a Resolução Nº. 343/2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005), são definidos como produtos de higiene pessoal os cosméticos e perfumes.

O quadro 2 apresenta algumas características específicas dos produtos de higiene pessoal.

Substância	HHCB	HHCB - Lactona	AHTN
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₆ O	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₁₈ H ₂₆ O
Massa g/mol	258	272	258
Log K _{ow}	5.9*	4.7	5.7*
P	72,7 mPa		60,8 mPa
Uso	Almíscares Policíclicos, fixador de perfumes	Metabólito dos almíscares policíclicos	Almíscares Policíclicos, fixador de perfumes
Efeitos ecotoxicológico	Influencia no ciclo de vida de mexilhão; -Desregulador endócrino em humanos.	Influencia no ciclo de vida de mexilhão;	- Influencia no ciclo de vida de mexilhão; -Desregulador endócrino em humanos
Concentração	-1000 a 1750 µg/L, (GOODING <i>et al.</i> (2006)); -10 µM e em baixas concentrações de 0,1 µM, (SCHREURS <i>et</i> <i>al.</i> , 2002); -0,47ml/L (WOLLENBERGER <i>et</i> <i>al.</i> , (2003)).	-1000 a 1750 µg/L, (GOODING <i>et al.</i> (2006)).	- 454 a 850 µg/L, GOODING <i>et al.</i> (2006)); -10 µM e em baixas concentrações de 0,1 µM, (SCHREURS <i>et</i> <i>al.</i> , 2002); - 0,71 ml/L (WOLLENBERGER <i>et</i> <i>al.</i> , (2003)).

Log K_{ow}: Coeficiente de partição.

P: Pressão de vapor do composto;

* Balk & Ford, (1999).

QUADRO 2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL: HHCB, HHCB – LACTONA E AHTN.

FONTE: CHEMBASE, (2011), GOODING *et al.* (2006), SCHREURS *et al.*, (2002), MARTIN *et al.*, (2007), HERA, (2004).

Dentre os produtos de higiene pessoal, será destacado como objeto de estudo dois compostos que agem como fixadores de perfumes: os almíscares policíclicos, o galaxolide, também conhecido como HHCB (1, 3, 4, 6, 7,8 – hexanhidro - 4, 6, 6, 7, 8, 8 – hexamethyclopenta – y – 2 - benzopirano) e seu principal produto de oxidação o HHCB-Lactona, o tonalide, conhecido como AHTN (6 – acetil - 1, 1, 2, 4, 4, 7 hexamethyltetraline), (HERA, 2004. Esses compostos policíclicos sintéticos têm substituído os almíscares nitratos sintéticos, como o xileno almíscar (MX) e a cetona almíscar (MK). Possuem como característica a

semelhança com os ferormônios humanos naturais, o que o torna de fácil absorção pela pele (HERA, 2005).

2.2.1.2 Repelente

Os repelentes são compostos que tem por finalidade evitar as picadas de mosquito. Possuem como característica principal um discreto odor e são encontrados nas diferentes formas: loções, soluções, géis, cremes e óleos. Possuem propriedades semelhantes aos cosméticos e podem ser divididos em dois grupos: os óleos derivados de plantas e os das substâncias químicas sintética. Neste trabalho será enfatizado o repelente conhecido como DEET (N, N – dietil – 3 - metilbenzamida), que pertence ao grupo das substâncias químicas sintéticas (EPA, 1998). O DEET foi registrado nos Estados Unidos em 1957 para uso do público em geral, após ser utilizado por militares do exército dos EUA no ano de 1946 em áreas infestadas por mosquito.

No quadro 3 estão descritas algumas características químicas específicas desta substância.

Substância	DEET
Fórmula molecular	$C_{12}H_{17}NO$
Massa g/mol	191
Log K_{ow}	2.11
P	0.11 mPa a 20°C 0.23 mPa a 25°C
Uso	Repelente de inseto
Efeitos ecotoxicológico	-Síndrome Neurotóxica em humanos; -Disfunções do sistema nervoso em ratos;
Concentração	- 33% a 75% (ZEIGER (1999); - 200 mg/kg (CHANEY <i>et al.</i> (2000)).

Log K_{ow} : Coeficiente de partição

P: Pressão de vapor do composto

QUADRO 3– CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO REPELENTE DEET.

FONTE: CHEMBASE (2011), COSTANZO *et al.*, (2007), ZEIGER (1999), CHANEY *et al.* (2000).

O DEET é uma substância líquida com odor aromático, utilizada principalmente na aplicação cutânea, com o intuito de repelir insetos. São comercialmente encontrados nas formulações de 4% a 100% em loções, cremes, géis, aerossóis, sprays e bombas, geralmente com base de álcool etílico ou isopropílico (ZEIGER, 1999).

2.2.1.3 Fármacos

Os fármacos, também chamados de drogas médicas, são produtos de diferentes categorias, os quais têm sido consumidos anualmente por toda a população mundial em grande quantidade, independente da classe econômica (TAMBOSI *et al.*, 2010). São utilizados nas diferentes formas pelo ser humano, como por exemplo, na forma inalável, ingerida por via oral, injetável e por infusões. Quando absorvidos pelo corpo, os fármacos são distribuídos no organismo. Assim parte é metabolizada e a outra parte é excretada do corpo (TAMBOSI *et al.*, 2010). As indústrias farmacêuticas produzem os fármacos para que, depois de realizar os efeitos farmacológicos esperados, sejam metabolizados em órgãos como fígado ou rins, e posteriormente sejam excretados do corpo do indivíduo (IKEHATA *et al.*, 2006).

Este grupo de composto é dividido em diferentes classes, tais como: os antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antiinflamatórios, antidepressivos, antiepiléticos, agentes quimioterápicos, as drogas contraceptivas e os reguladores endócrinos (MARTINS, 2009).

No quadro 4 está descrita algumas características químicas específicas destas substâncias.

Substância	Diclofenaco de sódico	Carbamazepina	Lidocaína
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O
Massa g/mol	296,15	236	234
Log K _{ow}	4,50 a 4,80	2.45	3.72
P	Não aplicável	1,84E-07 mmHg	Não aplicável
Uso	Antiinfla-matório	Antiepilético	Analgésico
Efeitos ecotoxicológico	- Toxicidade aguda; - Alterações citológicas no fígado, rins e brânquias de truta arco-íres (<i>Oncorhynchus mykiss</i>).	- Toxicidade aguda; - Efeitos carcinogênicos em ratos; -Consequências subletais em cladóceros (<i>Daphnia magna</i>).	Reações alérgicas na pele; - ParaDA respiratória e convulsões em crianças. - Edema pulmonar.
Concentração	- 1 µg/L (SANTOS <i>et al.</i> , (2010a)); - 0,1 – 0,2 mg/Kg ⁻¹ (SWAN <i>et al.</i> , (2006)).	- 43 µg/L (SANTOS <i>et al.</i> (2010a)); - 43.000 ppm (FENT <i>et al.</i> , (2006)); - 670 mg/kg (BUDAVARI (1996)).	Super dosagem: - 50 mg (JONVILLE <i>et al.</i> , (1990)); - 133.1 mg/kg (DE JON & BONI, (1980)).

Log Kow: Coeficiente de partição

P: Pressão de vapor do composto

QUADRO 4– CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS FÁRMACOS.

FONTE: CHEMBASE (2011), COSMOQUÍMICA (2011), SANTOS *et al.*, (2010a), (MARTINS, 2009), JONVILLE *et al.*, (1990), LIE *et al.*, (1990), YOUNG *et al.*, (1995).

A seguir serão destacadas as classes de fármacos: o antiinflamatório não hormonal, o diclofenaco de sódico (2 - [(2, 6 - diclorofenil) amino] – ácido fenil acético), amplamente utilizado nos tratamentos de dores crônicas e agudas, inflamação pós-operatório, pós-traumática e ainda atua no tratamento de doenças reumáticas e cólicas biliares e renais (GIOVANNETTI *et al.*, 1993). Os antiepiléticos, a carbamazepina (5H - dibenzo [b, f] azequina – 5 - carboxamida) que são empregados no tratamento de convulsões e também auxilia no processo de tratamento de depressão do transtorno bipolar e neuralgia do trigêmeo e o analgésico lidocaína (2-(dietilamino)-N-(2,6 dimetilfenil) acetamido), utilizado como anestésico em pequenas cirurgias como de ortodontia, muito utilizado também no tratamento de arritmia cardíaca (MARTINS, 2009).

2.2.2 Fontes dos micropoluentes orgânicos

A origem dos diferentes micropoluentes encontrados em corpos de água pode ser de fontes pontuais ou difusas (TUCCI, 1998).

- As fontes pontuais caracterizam-se por apresentar um ponto de entrada específico no ambiente, como por exemplo, as emissões de efluentes domésticos e industriais, derramamentos acidentais, atividades de mineração, entre outras.
- As fontes difusas destacam-se por não ter um ponto fixo de entrada no ambiente, como por exemplo, deposições atmosféricas, escoamentos superficiais, resultante de práticas agrícolas, ou seja, possuem trajetos que se resultam em deposições parciais dos poluentes até atingirem os corpos d'água.

A origem de micropoluentes de fontes pontuais permite a realização de processos de tratamentos específicos, já no que se refere às fontes difusas, o controle da entrada de poluentes torna-se mais complexo.

A figura 3 mostra um esquema da entrada dos micropoluentes nos ambientes aquáticos.

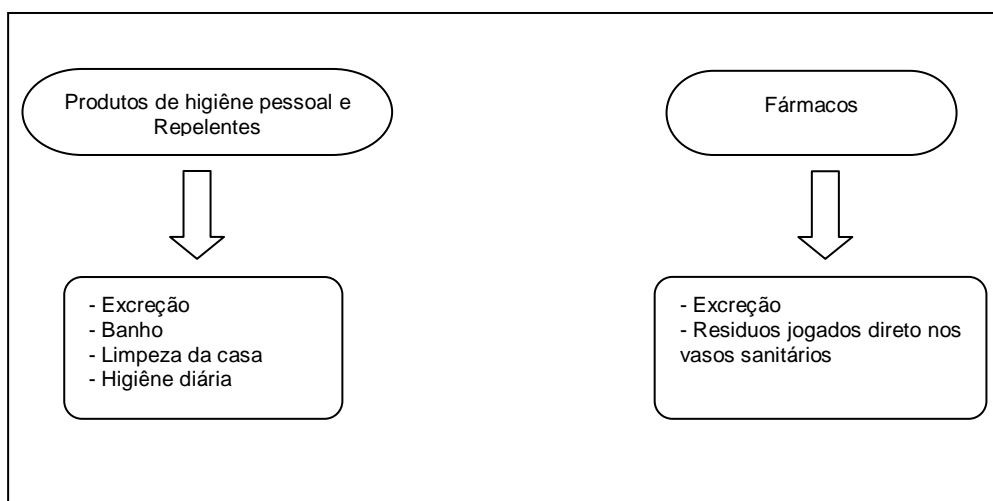


FIGURA 3 - EXEMPLOS DE FONTES DOS MICROPOLUENTES EMERGENTES.
FONTE: O autor (2011)

A entrada de micropoluentes orgânicos emergentes na estação de tratamento de esgoto doméstico pode ocorrer por meio da excreção, banho diário, resíduos jogados diretamente no vaso sanitário (HERA, 2005 & ROSA, 2008).

Os micropoluentes podem ser inseridos por meio de fontes fixas ou móveis nos ecossistemas aquáticos, através do lançamento de efluente municipal (PEREIRA & FREIRE, 2005). Essas emissões de efluente em corpos hídricos são fontes de compostos orgânicos como os produtos de higiene pessoal, repelentes e fármacos (GEBHARDT & SCHRÖDER, 2007).

2.2.3 Ecotoxicologia dos micropoluentes no ambiente

A ecotoxicologia é a ciência que tem por finalidade estudar a relação e os impactos dos micropoluentes no ecossistema. Essa relação é definida por análises qualitativas e quantitativas da interação das substâncias tóxicas, com o meio e a biota, definindo seus efeitos na estrutura e no seu desempenho ecológico (MANRIQUE, 2009).

Os efeitos ecotoxicológicos dos micropoluentes são definidos de acordo com a composição química e interação com o ecossistema, ou seja, o risco ambiental de cada substância está relacionado com o resultado da avaliação de sua periculosidade em função de sua exposição (UMBUZEIRO *et al.*, 2010). Assim as periculosidades destes compostos químicos estão relacionadas com o seu potencial intrínseco como, a toxicidade aguda e crônica, a sua degradação e bioacumulação. Já a exposição está associada a sua condição de uso e a distribuição no meio ambiente, através das doses e concentrações, específicas de cada composto dos grupos de micropoluentes orgânicos.

Os efeitos toxicológicos dos micropoluentes orgânicos são amplamente estudados através de testes para averiguar a sua permanência no ambiente e ainda a verificação de métodos para a sua provável degradação e remoção do ambiente (FARRÉ *et al.*, 2010).

A seguir estão descritas algumas características ecotoxicológicas dos grupos relatado neste trabalho.

2.2.3.1 Produtos de higiene pessoal

Os produtos de higiene pessoal são compostos poluentes, devido aos seus prováveis efeitos ecotoxicológicos no ambiente (DÍAZ-CRUZ & BARCELÓ, 2009) como, por exemplo, o HHCB, HHCB - lactona e o AHTN. GOODING *et al.* (2006) avaliou os efeitos ecotoxicológicos de uma espécie de mexilhão (*Lampsilis cardium*) em duas fases de desenvolvimento de seu ciclo de vida (larva e fase juvenil), através de teste experimental por um período de 24 horas, o qual apresentou uma toxicidade aguda a uma variação de concentração de 1000 a 1750 µg/L de HHCB em solubilidade de água e também para AHTN a uma variação de concentração de 454 a 850 µg/L em solubilidades em água.

Os almíscares policíclicos HHCB e AHTN, também podem atuar com desreguladores endócrino, por possuírem características de receptores de estrogênio. Dessa forma esses compostos são capazes de induzir as atividades estrogênicas e antiestrogênicas, no organismo humano, em altas concentrações de 10 µM e em baixas concentrações de 0,1 µM, (SCHREURS *et al.*, 2002). Segundo MARTIN *et al.*, (2007) os fixadores de perfumes HHCB e seu derivado de degradação o HHCB-Lactona e o AHTN apresentam efeitos ecotoxicológicos, como bioacumulação em tecido adiposo de seres humanos, peixes, mamíferos aquáticos e crustáceos. Essa característica de bioacumulação é devido apresentar um coeficiente de partição octanol/água de 5,9 para o HHCB, de 4,7 para o HHCB - Lactona e de 5,7 para o AHTN, apresentando comportamento hidrofóbico e pouca solubilidade em água, (HERA, 2004). Foi observado por WOLLENBERGER *et al.*, (2003) uma concentração letal para 50% (CL50) da espécie de Copépodes marinhos (*Acartia tonsa*) de 0,47ml/L para o composto HHCB e de 0.71mg/L para o AHTN.

2.2.3.2 Repelentes

O DEET é um tipo de repelente que se destaca por apresentar riscos potenciais a saúde humana e do ambiente (CHANEY *et al.*, 2000). Essa substância provocou efeitos tóxicos para seres humanos e outras espécies de mamíferos (COSTANZO *et al.*, 2007). Conforme ZEIGER (1999), o uso DEET a uma concentração de 33% a 75% pode provocar síndrome neurotóxicas como: dores nas

articulações e musculares, convulsões, coma, hipertensão, psicose aguda, dor abdominal, náuseas e vômitos em seres humanos. Também foi verificado por CHANEY *et al.* (2000) em mamíferos como ratos e coelhos, disfunções do sistema nervoso a uma concentração de 200 mg/kg. O DEET possui um coeficiente partição octanol/água (LoK_{ow}) de 2,11 apresentando uma característica hidrofóbica. Já para o ambiente aquático o DEET é um poluente com tempo de meia vida curto e não há relatos na literatura sobre os seus efeitos de bioacumulação e ecotoxicológicos para a comunidade aquática (COSTANZO *et al.*, 2007).

2.2.3.3 Fármacos

Os fármacos são substâncias que apresentam efeitos ecotoxicológico no meio ambiente. O consumo contínuo desses compostos mesmo em concentrações subterapêuticas representa uma ameaça potencial para organismos não-alvo que são expostos a substâncias ativas liberadas no ambiente (ROSA, 2008). Essa exposição pode ter efeitos crônicos ou até mesmo agudos como mortalidades de algumas espécies (SANTOS *et al.*, 2010a). Estão enfatizados neste trabalho alguns dos prováveis efeitos de três compostos farmacêuticos: o diclofenaco, o carbamazepina, a lidocaína. O diclofenaco, que pertence ao grupo dos antiinflamatórios de acordo com SANTOS *et al.*, (2010a) apresentou característica tóxica aguda, com efeito observado em concentrações de apenas 1 µg/L, com teste em truta arco-íres (*Oncorhynchus mykiss*) após 28 dias de exposição. Os efeitos analisados foram alterações citológicas no fígado, rins e brânquias. Foi observado por SWAN *et al.*, (2006) um LD 50 (dose letal 50), de 0,1 – 0,2 mg/Kg⁻¹, para duas espécies de abutres um Eurasiático (*Gyps fulvus*) e outro Africano (*Gyps africanus*). O diclofenaco apresenta um coeficiente de partição octanol/água (LoK_{ow}) de 4,50 a 4,80, possuindo a capacidade de bioacumulação nos tecidos dos seres vivos (SANDERSON, 2003). Para o anti-epiléticos carbamazepina foram observados por SANTOS *et al.* (2010a) toxicidade aguda para peixe-zebra (*Danio rerio*) a uma concentração de 43 µg/L, considerado como uma droga letal para essa espécie, nessas concentrações. Também para essa espécie foi observado por FENT *et al.*, (2006) uma concentração de 43.000 ppm. Ainda para esse composto se tem relato de efeitos carcinogênicos em ratos, além de apresentar consequências subletais em cladóceros (*Daphnia magna*), mas não se observou características mutagênicas

nestas espécies (MARTINS, 2009). Segundo BUDAVARI (1996), a LD 50 a dose letal para roedores é de 670 mg/kg. A carbamazepina apresenta um LoK_{ow} de 2,45 e essa características permite ser insolúvel em água e éter porém é solúvel em acetona, álcool (BORGES *et al.*, 1999). Quanto ao analgésico lidocaína foram encontrados efeitos tóxicos devido a superdosagem em pacientes e também efeitos como, reações alérgicas devido a sua absorção cutânea (LIE *et al.*, 1990). Também foi verificado por JONVILLE *et al.*, (1990), para respiratória e convulsões em crianças devido receber 50 mg de lidocaína ao invés de iodo contraste. YOUNG *et al.*, (1995), verificou a formação de edema pulmonar em pacientes após 5 minutos de nebulização de lidocaína na preparação do exame de broncoscopia. Foi verificado por DE JON & BONI, (1980), um LD 50 de 133.1 mg/kg para ratos adultos, quando administrado por via intraperitoneal com convulsões seguido de morte. No que se refere ao $LogK_{ow}$ da lidocaína é de 3,72, sendo um composto hidrofóbico (MORAES, 2007).

A presença desses compostos químicos no efluente final da estação de tratamento ocorre por não haver uma tecnologia de tratamento avançado na planta das estações de tratamentos atuais. Consequentemente, os micropoluentes são lançados para os corpos d' água receptores (MOURA, 2009).

2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADO PARA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES

O sistema de tratamento avançado de efluente para remoção de micropoluinte orgânico pode ocorrer por duas formas: transferência de fase e por processos oxidativos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). A figura 4 apresenta alguns exemplos de tratamento.

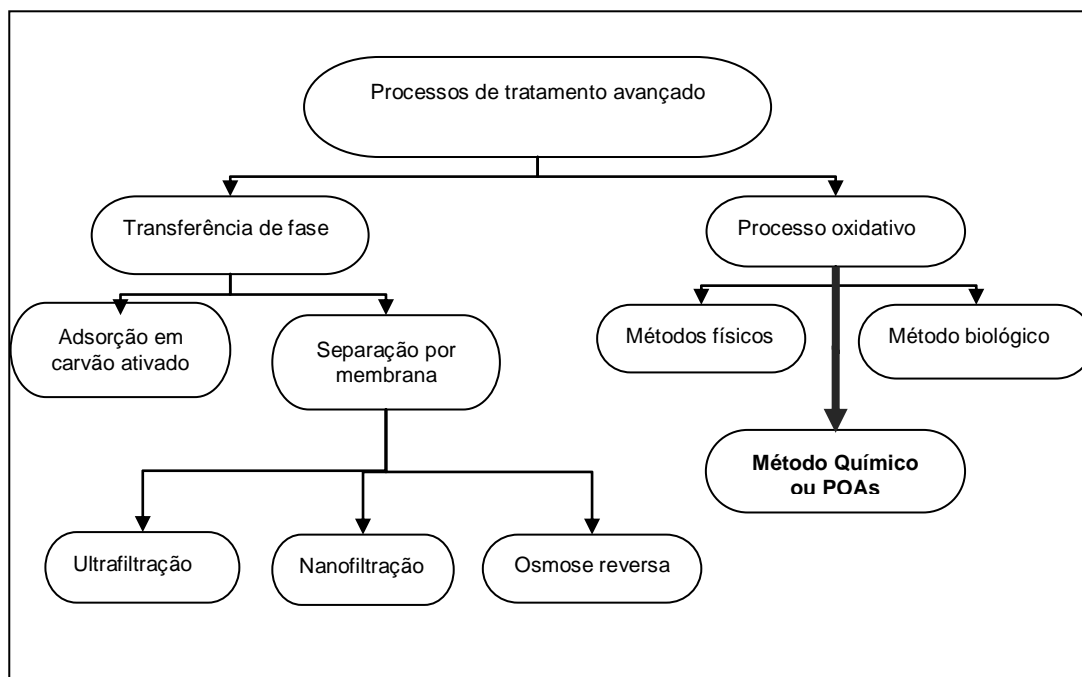


FIGURA 4 - PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADOS

FONTE: O autor (2011)

No método de transferência de fase, os poluentes são transferidos de uma fase para outra, sem que ele seja degradado. Dessa forma são obtidas duas fases: a do resíduo com contaminante e a da água limpa (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Esse método possui um resultado significativo na redução dos compostos recalcitrantes. Entre os processos de transferência de fase podem ser apontados, por exemplo: adsorção por carvão ativado e separação por membrana, podendo ocorrer ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (COSTA, 2008). A desvantagem desses processos é a geração de resíduo, que se caracteriza em passivo ambiental, gerando um problema para a sua destinação final (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Os processos oxidativos são definidos por apresentarem a capacidade de destruir o micropoluinte, na grande maioria das vezes, transformando em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos com menor toxicidade ou nenhuma, sendo de fácil tratamento (RODRIGUEZ *et al.*, 2002; SARRIA *et al.*, 2002, TIBURTIUS *et al.*, 2005). Os processos oxidativos podem se apresentar pelos métodos físicos, biológicos e químicos.

O método físico compreende o processo de incineração dos poluentes, ou seja, a queima dos resíduos a altas temperaturas. Mas a incineração possui como desvantagem o seu alto custo e a possível liberação de poluentes para atmosfera. Já o método biológico define-se pela presença de microrganismo que converte parte

da matéria orgânica em CO_2 e H_2O , quando se trata de microrganismos aeróbicos ou em CO_2 e CH_4 , assim como os microrganismos anaeróbicos. Esse processo é muito utilizado por apresentar um baixo custo e a possibilidade de oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. A desvantagem está no processo operacional, porque é um procedimento sensível às condições ambientais e as características do efluente (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são métodos químicos que se baseiam na utilização de oxidantes para a mineralização dos micropoluentes de água residuárias (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1997). Essa tecnologia distingui-se por não ser seletiva podendo degradar diversos compostos, independente da presença de outros (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Também se caracteriza por mineralizar substâncias orgânicas tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou fase gasosa absorvida em uma matriz sólida.

Os processos oxidativos avançados são procedimentos que tiveram sua origem em 1886 por De Meritens, o qual utilizou ozônio como desinfetante, mas só em 1973, durante um Simpósio Internacional de ozônio para tratamento de água e efluente foi usado o termo de Tecnologias de Oxidação Avançada (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). A partir deste evento essa tecnologia foi disseminada.

2.3.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

O processo oxidativo avançado (POA) é uma técnica que envolve a geração de radicais altamente reativos como, por exemplo, os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são capazes de oxidar contaminantes orgânicos, formando água, dióxido de carbono e íons inorgânicos (SCHRANK *et al.*, 2005), ou ainda, transformá-los em compostos intermediários biodegradáveis (ARRUDA & JARDIM 2007).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através das reações envolvendo oxidantes químicos fortes ou também chamados de catalisadores como: ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (PALÁCIO *et al.*, 2009). Os catalisadores para a formação dos radicais hidroxila podem ser sólidos ou não (HUANG *et al.*, 1993).

De acordo com HUANG *et al.*, (1993) os procedimentos que apresentam catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos com irradiação e sem irradiação:

- Eletro-Fenton – sem irradiação
- TiO_2/O_2 / UV – com irradiação
- $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ / UV - com irradiação

Os processos que não apresentam catalisadores sólidos são chamados de homogêneos, podendo ser classificados de acordo com a presença de irradiação ou não (HUANG *et al.*, 1993). São eles:

- UV – com irradiação;
- H_2O_2 / UV – com irradiação;
- O_3 / UV – com irradiação;
- Feixes de Elétrons – com irradiação;
- US – com irradiação;
- H_2O_2 / US – com irradiação;
- UV / US – com irradiação;
- O_3 / H_2O_2 – sem irradiação;
- O_3 / OH^- - sem irradiação;
- H_2O_2 / Fe^{2+} Fenton - sem irradiação.

Os POAs oferecem uma série de benefícios, como por exemplo, (HUANG *et al.*, 1993):

- Mineralizam os poluentes e não transfere de fase;
- São usados para tratamento de compostos refratários;
- Transformam compostos recalcitrantes em produtos biodegradáveis;
- Utilizado em conjunto com outros processos de tratamento como pré-tratamento ou pós-tratamento.

A eficiência dos POAs nos micropoluentes orgânicos é fortemente retratada em estudos científicos nacionais e internacionais (POLEZI & GUIMARÃES, 2003). Entretanto, existem alguns problemas como o custo da energia elétrica, o consumo de reagentes oxidantes e a produção de subprodutos indesejados, caso não seja adicionado corretamente o composto oxidante (SCHRANK *et al.*, 2005). Também é importante ressaltar que os POAs permitem uma melhor velocidade na degradação de produtos refratários, quando o tratamento biológico não pode ser utilizado ou é

inviável. Os processos oxidativos avançados têm um custo mais elevado na implantação e operação, entretanto, eles se diferenciam dos outros métodos convencionais por possuírem características como a capacidade efetiva na deterioração e eliminação dos micropoluentes orgânicos, proporcionando uma melhor eficiência no tratamento de efluente (BALCIOGLU & ÖTKER, 2003).

Os POAs podem ser utilizados como um pós-tratamento ou um processo combinado com o tratamento biológico devido a sua eficiência de degradação dos micropoluentes orgânicos (MORAES *et al.*, 2000).

No presente trabalho estão abordados dois processos oxidativos avançados: o método de radiação ultravioleta (UV) e a tecnologia de radiação ultravioleta e peróxido de oxigênio (UV/H₂O₂), que se caracterizam por serem homogêneos com emissão de irradiação.

2.3.1.1 Processo por radiação ultravioleta (UV)

O processo por radiação ultravioleta, também conhecido como fotólise, baseia-se no fornecimento de energia ultravioleta que compreende entre as faixas de 100 a 400 nm de comprimento de onda do espectro magnético como mostra a figura 5.

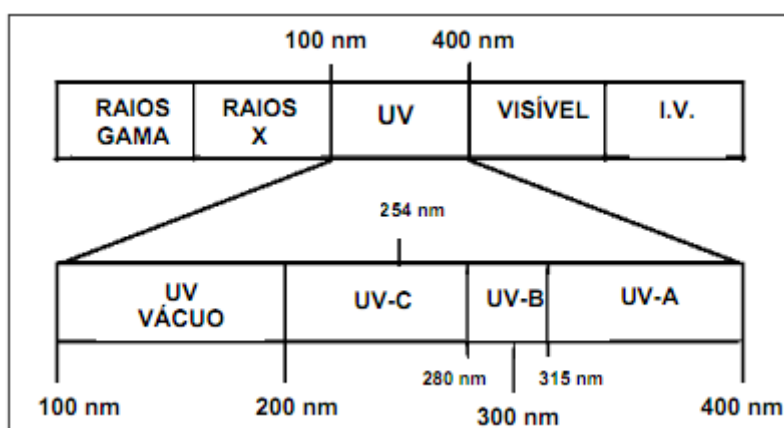


FIGURA 5- ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO MOSTRANDO AS FAIXAS DO UV
FONTES: EPA (2006)

A radiação ultravioleta localiza-se entre os raios-X e a luz visível, podendo ser dividida em quatro faixas de onda. (WRIGHT & CAIRNS., 1998).

- UV V – 100 a 200 nm;
- UV C – 200 a 280 nm;
- UV B – 280 a 315 nm;

- UV A – 315 a 400 nm.

A radiação UV – V, também conhecida como radiação ultravioleta vácuo, caracteriza-se por apresentar comprimento de onda baixo, assim pode-se operar em uma faixa que permite remover o O₂ atmosférico (CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003). A radiação UV – C também aceita como radiação de comprimento de onda curto, que comumente é utilizado no processo de desinfecção e tratamento de águas e efluentes. No que se refere à radiação UV – B, são raios de ondas curtas definidas como prejudiciais à saúde humana, fortemente absorvida pelo O₃ estratosférico (ozônio estratosférico). A radiação UV-A, também conhecida com luz negra ou ondas longas, representa a maior parte dos raios UV, emitidos pelo sol, que chegam à superfície da terra (POLEZI & GUIMARÃES, 2003).

A radiação ultravioleta, para uso laboratorial e industrial, pode ser gerada por meio de lâmpadas UV classificadas como: lâmpada de deutério, xenônio e vapor de mercúrio.

A lâmpada de vapor de mercúrio é a mais utilizada para efetuar aplicações laboratoriais e industriais, dentre as três que estão atualmente no mercado, por apresentar um baixo custo relativo e facilidade de funcionamento, com uma boa eficiência energética e espectral. Pode ser encontrada em três formas de modelos (CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003):

- Baixa pressão: emite comprimento de onda apenas a 185 a 254 nm, vaporização parcial do mercúrio com potência de 15 W 30 W, 65 W, 105 W, possui uma vida útil, normalmente de 5000 a 10000 horas (PIRES, 2002) considerando que as lâmpadas fiquem ligadas 8 horas contínuas;
- Média pressão: emitem comprimento de ondas de 180 a 400 nm, com vaporização total do mercúrio, possui uma potência de 5 KW.
- Alta pressão: possui uma vida útil, acima de 29.000 h, com uma potência de 400 W, chega à temperatura elevadas de 600 - 800°C na emissão visível de 15% e no infravermelho de 35% (SANTOS *et al.* 2010b).

As lâmpadas de baixa pressão são basicamente monocromáticas, com ondas de 254 nm e têm eficiência de conversão da potência em radiação UV. Possuem a vantagem em relação às lâmpadas de média e alta pressão, pois essa apresenta uma potência maior, convertem em luz UV somente cerca de 30% da potência elétrica que são consumidas (GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKI, 1996).

A luz ultravioleta é utilizada na técnica de desinfecção da água, mas também pode ser utilizada no processo de degradação de compostos orgânicos, como os recalcitrantes em efluente (TAMBOSI *et al.*, 2010). O processo fotoquímico e fotocatalítico que permite a interação da luz ultravioleta com as moléculas causa, na maioria dos casos, um rompimento nas ligações químicas podendo produzir a degradação de matéria orgânica. Esse processo de degradação depende do tempo de detenção hidráulico, concentração de sólidos suspensos, a cor e a turbidez do efluente (POLEZI & GUIMARÃES, 2003).

A radiação eletromagnética da luz compreende um fluxo de fóton, em que sua quantidade de energia é expressa na seguinte equação:

$$E = h.c / \lambda = h.v, [J] \quad (1)$$

Então, E é de maneira inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ), em que h é a constante de Plank, c é a velocidade da luz e v é a frequência. J é a unidade Joule.

A radiação ultravioleta provoca uma ruptura nas ligações químicas, através da sua interação com as moléculas, podendo produzir uma degradação da matéria orgânica (DOMÈNECH *et.al.*, 2001). De acordo com SAPACH *et al.* (1997), as moléculas que absorvem a radiação aumentam sua energia de vibração e rotação e ao voltar ao seu nível normal de energia, essas podem fornecer o excesso de energia em forma de calor ou radiação. Assim quando a molécula sofre dissociação ou ionização para liberar energia, ocorre a perda de energia de interesse. Dessa forma esse fornecimento de energia a energia da ligação pode causar a quebra de ligações moleculares permitindo a formação de moléculas mais estáveis.

Dessa forma, para que ocorra a ação de fotólise ou a dissociação de uma molécula pela absorção de um fóton é necessário que a energia do fóton exceda a energia de ligação a ser clivada, promovendo os elétrons do seu estado fundamental para o estado excitado (POLEZI & GUIMARÃES, 2003).

O local onde ocorrem as reações de fotoquímicas e fotocatalíticas é chamado de reatores. Devem-se levar em consideração algumas características, dos reatores como: a sua geometria, por exemplo, pois não pode haver áreas mortas uma vez que influencia na eficiência da radiação e turbulência no efluente

(POLEZI & GUIMARÃES, 2003). Assim os reatores UV podem ser classificados em três modelos: os reatores de fluxo descontínuo, de fluxo semi-contínuo e o de fluxo contínuo (TEXEIRA & JARDIM, 2004). Os reatores descontínuos são aqueles em que o reagente entra no reator e são misturados e pode permanecer certo período de tempo para ocorrer a reação. Já o reator de fluxo semi-contínuo tem por característica o sistema flexível, ou seja, os reagentes são alimentados continuamente e os produtos da reação retirado de uma só vez ou o contrário. E finalmente os reatores de fluxo contínuo possuem como característica uma ou mais entradas para introduzir o reagente e uma ou mais saída para liberar o produto da transformação (EPA, 2006). Normalmente, prefere-se utilizar o reator de fluxo descontínuo por apresentar alguns benefícios como, menor área, minimização da poluição de material suspenso no ar, mínima exposição de pessoal ao UV (POLEZI & GUIMARÃES, 2003).

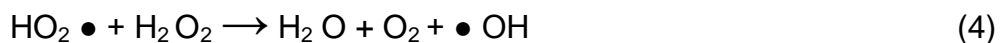
2.3.1.2 Processo UV/H₂O₂

O processo UV/H₂O₂, também conhecido como método combinado de POAs, é uma das técnicas mais antigas, caracteriza-se por apresentar uma eficiência na degradação de micropoluentes, como, benzeno, cloroetano e pesticida, por exemplo, presentes em água subterrânea e efluente (CLARKE e KNOWLES, 1982, GLAZE *et al.*, 1987). Por meio do UV, o micropoluinte orgânico e o H₂O₂ são irradiados com feixes de luz, chamado de fótons no comprimento de onda menor de 280 nm, causando a quebra da molécula de peróxido, gerando radicais hidroxilas que podem oxidar o composto orgânico (HUANG *et al.*, 1993). Este procedimento realiza-se com lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão ou de média pressão, com ondas de 254 nm. Mas a máxima absorção de H₂O₂ é na faixa de 220 nm. Seria conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg que emite na faixa de 210 – 240 nm, no entanto, essa lâmpada tem um custo mais elevado, a qual encareceria a implantação do método.

O peróxido de hidrogênio possui uma variação da sua estabilidade de acordo com as características do meio, como pH, temperatura e a presença de espécies reativas (GLAZE *et al.*, 1995). O pH com valores baixos entre 2 e 5 e também entre 3 e 5 são preferidos para o processo de tratamento com H₂O₂/UV, por

não apresentar efeitos de capturadores de radicais, especialmente os íons como carbonatos e bicarbonatos (GOGATE e PRANDIT, 2004).

A fotólise do peróxido de hidrogênio é capaz de gerar radical hidroxila que pode ser sequestrado pelos compostos orgânicos para ocorrer à oxidação e recombinar com outras espécies de radical hidroxila formando peróxido de hidrogênio ou iniciando uma reação de degradação em cadeia (ARAUJO *et al.*, 2006), como mostra as equações abaixo.



As reações descritas acima se referem ao comportamento dos radicais hidroxila, onde a equação (2), demonstra a quebra de uma molécula de H_2O_2 , gerando dois radicais hidroxila na reação de fotólise, mas existe uma forte possibilidade de ocorrer a recombinação desses radicais formando peróxido de hidrogênio novamente. Já as equações (3) a (6) descrevem o consumo de $\text{OH}\bullet$ e a diminuição da velocidade da reação de oxidação dos poluentes (TAMBOSI *et al.*, 2010).

No entanto, é necessário verificar em cada caso a quantidade ótima de H_2O_2 e a concentração de $\text{OH}\bullet$, para evitar um efeito inibitório e reações competitivas que pode acarretar em um retardamento da degradação dos poluentes (TAMBOSI *et al.*, 2010).

O sistema UV/ H_2O_2 mostrou-se eficiente na degradação de vários contaminantes, por exemplo, no tratamento de pigmentos, compostos fenólicos e nitroaromáticos (SUBTIL *et al.*, 2009). O sucesso do UV/ H_2O_2 está na possibilidade de que as constantes de reação do radical hidroxila com a maioria dos poluentes são altas, permitindo que os radicais possam reagir bilhões de vezes mais rápido que outros oxidantes como o ozônio (DANESHVAR *et al.* 2005).

O princípio do sistema UV/ H_2O_2 apresenta algumas limitações como o baixo coeficiente de absorção do H_2O_2 e ganho quântico da produção de radical hidroxila,

no comprimento de onda de 254 nm, o que diminui a eficiência global do processo (ANDREOZZI *et al.*, 1999). E ainda a taxa de oxidação é limitada pela taxa de formação de hidroxila, devido ao excesso de oxidante adicionado no reator, os sólidos suspensos podem absorver a radiação ultravioleta afetando a fotólise do peróxido na reação (GLAZE *et al.*, 1995).

O processo de tratamento UV/H₂O₂ tem como vantagem o fácil manuseio, o baixo custo com o oxidante H₂O₂ em relação aos outros, como, por exemplo, boa solubilidade em água, possibilidade de estoque no local (ARSLAN *et al.*, 2000).

2.3.2 Experiência com tratamento UV para desinfecção de água e efluente doméstico

As experiências com o tratamento UV para desinfecção de água mostrou uma eficácia dessa tecnologia para eliminação de patógenos, como por exemplo, bactéria, vírus e protozoários, (HIJNEN *et al.*, 2006; CHATZISYMEON *et al.*, 2011). Devido sua eficiência, o UV é utilizado nos processos de tratamentos de água potável na Europa e ganhou uma importância significativa nos EUA (PEREIRA *et al.*, 2007).

Segundo CHATZISYMEON *et al.* (2011), uma exposição de 4 min com radiação UV há 254 nm de onda é capaz de inativar 100% da bactéria *Escherichia coli*. Também foi verificada, por LIBERTI e demais autores (2002), uma desinfecção por radiação UV de efluente com cisto de *Giardia lamblia* (Protozoário) e Oocistos de *Cryptosporidium parvum* (Protozoário), uma eficiência de 65% de eliminação. CKAIK *et al.* (2000) identificaram uma eficiência de 99% de eliminação de cisto de *Giardia muris*, por meio da radiação com UV média pressão, em um volume de 20 ml. Também CKAIK *et al.* (2001) verificou uma inativação eficaz de 99% de oocistos de *C. parvum*, através da comparação das lâmpadas baixa e média pressão UV. LINDEN *et al.* (2002) identificaram uma esterilização de *G lamblia*, em torno de 90% de eficiência, através da radiação UV com ondas de 254 nm. TSUJI *et al.*, (1995) verificaram uma degradação de 95% de uma hepatotoxina produzida por cianobactéria a microcistina encontrada em água bruta, em um tempo de contato de 10 min, através de experimentos em laboratórios com volume de 45 mL. Também estudos realizados por SHIN e demais autores (2001), OGUMA *et al.*, (2001) e BELOSEVIC *et al.*, (2001) mostraram que enquanto o oocisto de *C. parvum* tem a

capacidade de reparar seus danos no DNA por UV, este mesmo oocisto não tem a capacidade de recuperar sua natureza infecciosa após essa exposição. ZIMMER e demais autores (2003) também verificaram uma inativação do protozoário *C. parvum*, de 99% de eficiência, mostrando que estes microrganismos são sensíveis à radiação UV. Também para *C. parvum*, MORITA *et al.*, (2002) e ROCHELLE *et al.*, (2004) verificaram uma eficiência de desinfecção de 99% no processo de tratamento de água potável.

HASSEN *et al.*, (2000), identificaram uma esterilização de aproximadamente 90% da bactéria *E. coli* em efluente doméstico coletado do tratamento secundário, pela radiação UV. Por meio de estudos em uma estação piloto com vazão de 25 L/min, AMIM *et al.*, (2010), verificaram uma eficiência de inativação de 90% dos coliformes fecais e coliformes totais do efluente filtrado da clarificação secundária.

Portanto, o processo de tratamento com radiação UV mostra-se eficiente na desinfecção, no processo de tratamento de água potável e de efluente municipal (HIJNEN *et al.*, 2006).

2.3.3 Experiência com tratamento UV em efluente doméstico e solução aquosa em laboratório

No que se referem às experiências com a técnica de tratamento com radiação ultravioleta (UV) ou UV básico no processo de remoção de micropoluentes orgânicos em efluente doméstico, são encontrados poucos resultados na literatura (KIM, *et al.*, 2009). Sendo assim será descrito alguns resultados obtidos em laboratório com amostras de efluente e de solução aquosa.

A influência do tratamento com UV na degradação dos compostos como os produtos de higiene pessoal, repelente, em um mix de solução aquosa, foi verificada por PETROVA (2010), uma eficiência de degradação das substâncias como o HHCB de 63% e HHCB-Lactona de 10%, e o AHTN de 42%, e por fim o DEET de 27%, em um tempo de 10 min. Também KIM *et al.*, (2009) identificaram valores de remoção inferior há 50% em um tempo de 15 min para DEET.

No entanto, LOPEZ *et al.*, (2003), por meio de um experimento testando a radiação UV, com lâmpada baixa-pressão de mercúrio de 254 nm para a degradação de dois intermediários farmacêuticos o 5 – metil – 1, 3, 4 – tiadiazol 1 – 2 - metiltio (MMTD-Me) e 5 – metil 1, 3, 4 – tiadiazol – 2 - tiol (MMTD), a uma

concentração inicial de 10 mg/L em solução aquosa com volume de 500 mL, encontrou uma taxa de remoção para MMTD-Me de 99% em um tempo de 45 min, sendo que este é um metabólito da degradação biológica do MMTD. Para o MMTD encontrou uma taxa de remoção de 80% em um tempo de 60 min. Para esses autores quanto menor a concentração inicial maior é a taxa de degradação do composto por radiação UV. Também KIM *et al.*, (2008), encontraram valores de remoção por meio do tratamento UV com espectro de 254 nm em solução aquosa, para fármacos como diclofenaco, antipirina e cetoprofeno igual a 90% de eficiência em relação à concentração inicial, em um tempo de 15 min de contato. Já com amostra de efluente municipal, KIM *et al.*, (2009), encontraram valores de eficiência de remoção para diclofenaco, sulfadimetoxina e ácido nalidíxico na faixa de 86 - 100% em relação á concentração inicial em um tempo de 45 min. No entanto, para carbamazepina, azitromicina foram encontrados valores de remoção inferior a 50% em um tempo de 15 min em amostra de efluente da clarificação secundária. MOUAMFON *et al.*, (2010), identificaram uma taxa de remoção de 97,7% de sulfametaxazol (antibiótico) através do tratamento UV no espectro de 254 nm, em um tempo de 60 min em amostra de efluente com pH 7. GIRI *et al.*, (2011), identificaram valores altos de eficiência de remoção para diclofenaco em um mix de solução aquosa com dezesseis compostos farmacêuticos, com pH 5, maiores que 96% em um tempo de contato de 30 min. E também para ketoprofen (antiinflamatório) e fenitoína (anticonvulsivo), esses mesmos autores identificaram uma taxa de remoção de 98% com o mesmo pH e tempo de contato. PETROVA (2010) identificou uma taxa de degradação para carbamazepina de 13%, para lidocaína de 21% e diclofenaco de 82% em um tempo de contato de 10 min com radiação UV (254 nm).

O tratamento UV foi utilizado por YUAN *et al.*, (2009), por meio de um experimento em solução aquosa, com outros tipos de fármacos, identificou uma taxa de remoção para difenidramina 26,34%, ibuprofeno de 27,40%, fenitoína de 87,75% e para fenazona de 95,78%, com tempo de contato de 3 e 15 min. Em solução aquosa há um pH 5, AVISAR *et al.*, (2010), identificaram uma taxa de remoção do antibiótico sulfametaxazol de 90% em um tempo de contato de 4 min na presença da emissão onda de UV entre 200 – 300 nm.

O quadro 5 apresenta um resumo das experiência com o tratamento UV em laboratório:

SUBSTÂNCIA	REMOÇÃO (%)	TEMPO	AUTORES
HHCB	63%	10 min	PETROVA (2010)
HHCB-Lactona	10%	10 min	PETROVA (2010)
AHTN	42%	10 min	PETROVA (2010)
DEET	27%	10 min	PETROVA (2010)
DEET	Inferior 50%	15 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
MMTD-Me	99%	45 min	LOPEZ <i>et al.</i> , (2003)
MMTD	80%	60 min	LOPEZ <i>et al.</i> , (2003)
Diclofenaco	90%	15 min	KIM <i>et al.</i> , (2008)
Antipirina	90%	15 min	KIM <i>et al.</i> , (2008)
Cetoprofeno	90%	15 min	KIM <i>et al.</i> , (2008)
Diclofenaco	86 - 100%	45 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
Sulfadimetoxina	86 - 100%	45 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
Ácido nalidíxico	86 - 100%	45 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
Carbamazepina	Inferior a 50%	15 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
Azitromicina	Inferior a 50%	15 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
sulfametaxazol	97,7%	60 min	MOUAMFON <i>et al.</i> , (2010)
Diclofenaco	96%	30 min	GIRI <i>et al.</i> , (2011)
Ketoprofen	98%	30 min	GIRI <i>et al.</i> , (2011)
Fenitoína	98%	30 min	GIRI <i>et al.</i> , (2011)
Diclofenaco	82%	10 min	PETROVA (2010)
Carbamazepina	13%	10 min	PETROVA (2010)
Lidocaína	21%	10 min	PETROVA (2010)
Difenidramina	26,34%	3 e 15 min	YUAN <i>et al.</i> , (2009)
Ibuprofeno	27,40%	3 e 15 min	YUAN <i>et al.</i> , (2009)
Fenitoína	87,75%	3 e 15 min	YUAN <i>et al.</i> , (2009)
Fenazona	95,78%	3 e 15 min	YUAN <i>et al.</i> , (2009)
Sulfametaxazol	90%	4 min	AVISAR <i>et al.</i> , (2010)

QUADRO 5 – RESUMO DAS EXPERIÊNCIA COM O TRATAMENTO UV EM MICROPOLUENTE ORGÂNICO.

Baseado nos exemplos citados pode-se afirmar que o processo de tratamento UV é utilizado não só para desinfecção de água potável, mas também no processo de remoção de micropoluentes orgânicos, contribuindo para a preservação da qualidade dos corpos de água (CANONICA *et al.*, 2008).

2.3.4 Experiência com tratamento UV/H₂O₂ em efluente e solução aquosa em laboratório

As experiências realizadas com o tratamento UV/H₂O₂, no processo de remoção de micropoluentes orgânicos, têm demonstrado resultados experimentais relevantes em sua eficiência de remoção (LEGRINI *et al.*, 1993). Os resultados estão relacionados com a concentração inicial do poluente e a concentração do catalisador (peróxido de hidrogênio) (GARCÍA *et al.*, 2002).

Desta forma WATTS *et al.*, (2008) encontraram através de um experimento com solução aquosa com um composto do grupo dos retardantes de chama, o TCEP, uma eficiência de degradação de 95% em um tempo de contato de 60 min com radiação UV (254 nm) em combinação com H₂O₂ a uma concentração de 30%. Também foi verificada por PETROVA (2010) uma eficiência de remoção de 2% do composto TCPP, em um tempo de contato de 10 min, em que a concentração molar de H₂O₂ foi igual a 6% com radiação UV de 254 nm de espectro. Para o acelerador de vulcanização MTBT, PETROVA (2010), encontrou uma taxa de remoção de 40% com um tempo de contato de 10 min. Já para os produtos de higiene pessoal foi encontrada para HHCB uma eficiência de remoção de 72% e HHCB-Latona 36% e AHTN 67%. Para DEET (repelente), PETROVA (2010) verificou uma degradação de 52%, com o tempo de contato de 10 min. KIM *et al.* (2009) identificaram uma taxa de remoção de 85% em um tempo de 15 min para DEET, onde a concentração de H₂O₂ de 7,5 mg/L.

Na remoção de fármacos, através do tratamento UV/H₂O₂, KIM *et al.* (2009) identificaram uma taxa de remoção de 90% para diclofenaco e carbamazepina por meio de um experimento em uma solução aquosa, a uma concentração de 7,5% de H₂O₂ em um tempo de contato de 15 min. Enquanto, PETROVA (2010) a uma concentração molar de 6% de H₂O₂ identificou uma taxa de degradação de 50% para lidocaína, 64% para carbamazepina e de 94% para diclofenaco, em um tempo de contato de 10 min. Já ANDREOZZI *et al.* (2003) verificaram uma eficiência de remoção para paracetamol em solução aquosa de 40% com um tempo de contato de 4 min. Do mesmo modo ROSARIO-ORTIZ *et al.* (2010) verificaram o efeito da degradação UV/H₂O₂ com o antidepressivo carbamazepina em amostra de efluente, uma eficiência de remoção de 74% em um tempo de contato de 20 min. VOGNA *et al.*, (2004) identificaram uma remoção efetiva de 100% de carbamazepina em um

tempo de contato de 4 min, com uma concentração molar de H_2O_2 de 30%. O autor MOUAMFON *et al.* (2009) identificou uma taxa de remoção de sulfametaxole (antibiótico) de 99% em um tempo de contato de 25 min, em amostra de efluente, com pH 5. LOPEZ *et al.*, (2003) constatou uma taxa de remoção de 90% de 5-metil1,3,4-tiadiazol-2-tiol (MMTD) em um tempo de contato de 10 min.

Para outros compostos orgânicos como MTBE (éter metil-tércio-butílico), foi verificada por STEFAN *et al.*, (2000) uma eficiência de 95% de degradação, em solução aquosa, em um tempo de contato de 20 min. POULOPOULOS *et al.*, (2006), identificaram uma eficiência de degradação do composto fenol de 50% em um tempo e contato de 10 min e 100% de degradação em um tempo de contato de 30 min, em solução aquosa com a solução de H_2O_2 de 28% de concentração molar. Para o composto TCE (tricloroetileno), LI *et al.* (2007) encontraram uma degradação de 87,4% de eficiência, em um tempo de 12 min de contato em uma solução aquosa, onde a concentração molar do peróxido era de 10,4%.

O quadro 6 apresenta um resumo das experiência com o tratamento UV/ H_2O_2 em laboratório:

SUBSTÂNCIA	REMOÇÃO (%)	TEMPO	AUTORES
TCEP	95%	60 min	WATTS <i>et al.</i> , (2008)
TCPP	2%	10 min	PETROVA (2010)
MTBT	40%	10 min	PETROVA (2010)
HHCB	72%	10 min	PETROVA (2010)
HHCB-Lactona	36%	10 min	PETROVA (2010)
AHTN	67%	10 min	PETROVA (2010)
DEET	52%	10 min	PETROVA (2010)
DEET	85%	15 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
MTBE	95%	20 min	STEFAN <i>et al.</i> , (2000)
MMTD	90%	10 min	LOPEZ <i>et al.</i> , (2003)
TCE	87,4%	12 min	LI <i>et al.</i> (2007)
Diclofenaco	90%	45 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
Carbamazepina	90%	15 min	KIM <i>et al.</i> , (2009)
Paracetamol	40%	4 min	ANDREOZZI <i>et al.</i> (2003)
Fenol	50% e 100%	10 min e 30 min	POULOPOULOS <i>et al.</i> , (2006),
Sulfametaxole	99%	25 min	MOUAMFON <i>et al.</i> (2009)
Carbamazepina	100%	4 min	VOGNA <i>et al.</i> , (2004)

Diclofenaco	94%	10 min	PETROVA (2010)
Carbamazepina	64%	10 min	PETROVA (2010)
Lidocaína	50%	10 min	PETROVA (2010)
Carbamazepina	74%	20 min	ROSARIO-ORTIZ <i>et al.</i> (2010)

QUADRO 6 – RESUMO DAS EXPERIÊNCIA COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂ EM MICROPOLUENTE ORGÂNICO.

Dessa forma pode se compreender que o processo UV/H₂O₂ tem se demonstrado eficiente na degradação de alguns grupos de compostos como, por exemplo, os fármacos (MOHAJERANI *et al.*, 2010).

2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A legislação é um conjunto de normas jurídicas que tem por finalidade orientar e disciplinar as atividades humanas para tornar compatíveis com a preservação do meio ambiente (ALVES & SCOPEL, 2009).

Dois eventos mundiais foram fundamentais para constituir a base das questões ambientais no mundo, a Conferência de Estocolmo no ano de 1972 e a Conferência do Rio de Janeiro em 1992 (OLIVEIRA, 2008).

A conferência de Estocolmo na Suécia teve por objetivo instigar à população mundial a necessidade de se estabelecer critérios e uma declaração de 26 princípios para preservar e melhorar o meio ambiente. Entre estes se destaca o princípio 7, que se refere à poluição das águas dos oceanos, por substâncias que possam prejudicar a saúde humana e a comunidade aquática e um plano de ação com 109 recomendações para a melhoria das questões ambientais internacionais (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 1972). A partir deste evento foi criado no mesmo ano o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), que tem por finalidade manter o meio ambiente em continuo monitoramento. Alerta as nações sobre seus problemas e ameaças e solicita medidas para a melhoria da qualidade de vida humana, sem comprometer os recursos ambientais para geração futura. (PNUMA, 2004).

Dessa forma, para reafirmar as proposta da primeira conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD) em Estocolmo, no ano de 1992 o Brasil sediou no Rio de Janeiro a segunda CNUMAD, onde ficou

conhecida como ECO 92 ou “Cúpula da Terra”. Esta conferência, além de reafirmar as propostas da primeira, teve também por objetivo estabelecer algumas metas como, por exemplo, a criação de níveis de parcerias de cooperação entre os Países e seus órgãos responsáveis para o bem estar da sociedade e o indivíduo. Assim busca trabalhar as definições de acordos internacionais que promovam o interesse de desenvolvimento social e econômico de todos, protegendo e preservando o meio ambiente e reconhecendo sua inter-relação com o homem (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 1992). Também nesta conferência foi elaborada a Agenda 21, constituída por 40 capítulos e 4 seções, sendo uma ferramenta para o planejamento estratégico do desenvolvimento sustentável e da preservação ambiental a nível mundial, nacional e local (MMA, 2011).

Além desses dois acontecimentos históricos para as questões ambientais mundiais, outro fato relevante foi a Conferência Internacional sobre as Águas e o Meio Ambiente que aconteceu na cidade de Dublin, na Irlanda, no ano de 1992, que antecedeu a CNUMAD e teve por objetivo traçar metas e formular estratégias, sobre o gerenciamento dos recursos hídricos no mundo e apresentar um plano de ação na ECO 92 (BORSOI & TORRES, 1997).

Neste plano de ação constavam alguns pontos importantes sobre o gerenciamento de recursos hídricos em uma escala mundial a serem discutidos como, por exemplo:

- A água doce do planeta é um recurso finito e vulnerável, essencial para a manutenção, conservação e o desenvolvimento da vida e do meio ambiente;
- O gerenciamento da água deve ser baseado na participação dos usuários, dos gestores políticos em todos os níveis;
- O valor econômico da água precisa ser reconhecido em todos os seus respectivos uso, ou seja, a água deve ser reconhecida como um bem econômico.

Esse marco na história da legislação ambiental mundial promoveu a preocupação sobre as questões ambientais a nível global, as quais atualmente influenciam as transações comerciais internacionais (FERRAZ & MOTTA, 2002).

2.4.1 Legislação ambiental da Europa

No início da construção da União Europeia (UE), segundo AICHER & DIESEL, (2004), as questões ambientais não eram consideradas algo importante na agenda de acordos da UE. Mas no decorrer da sua organização os temas ambientais foram tomando força de agendas de debates, permitindo elaboração de planos e planejamentos para a preservação do meio ambiente.

No ano de 1973, foi lançado o Primeiro Programa de Ação Ambiental da UE, que foi substituído por outros até 1986. Esses planos de ação eram constituídos por políticas ambientais setoriais, com uma visão muito restrita da política ambiental no contexto da UE. Mas em 1987 através da Ratificação do Ato Único Europeu, a conservação ambiental passou a fazer parte do processo de democratização da União Europeia, foi um dos principais momentos da história da legislação ambiental na Europa. Entre os temas discutidos, estava a proteção do meio ambiente, o tópico central dos debates pela primeira vez, dando impulso para a regularização e implantação dos planos e metas que antes existiam, mas não tinham sido regulamentados legalmente (AICHER & DIESEL, 2004). No ano de 1992, em Amsterdam, o Tratado da União Europeia teve como objetivo instituir os valores e princípios da comunidade Europeia e suas políticas e instrumentos de ação na proteção ambiental. Dentre os princípios ambientais estabelecidos, destacam-se o da precaução, da prevenção, da correção na fonte e do poluidor-pagador (LORENTZ, 2007). No período de 1992 a 2000, foi implantado o Programa de ação ambiental com o nome “Para um Desenvolvimento sustentável”, o qual estabeleceu estratégias para uma ação comunitária horizontal, considerando todos os setores passíveis de gerar poluição como, por exemplo, a agricultura, a indústria, o turismo, transporte entre outros e foi transformado em uma política da UE (QUEIROZ, 2005).

No que se refere à gestão de recursos hídricos na Europa, a legislação ambiental que tem como base a Directiva 75/440/CEE, criada em 16 de julho de 1975. Essa Directiva dispõe sobre as águas superficiais destinadas a produção de água potável aos estados membros. No entanto, outras Directivas surgiram depois desta de 1975, como a Directiva de 76/464/CEE, a qual aborda a proteção dos recursos hídricos de uma forma mais generalizada inclusive no que se refere à poluição das águas com substâncias perigosas. Essa Directiva deu origem a outras

Directivas que vieram complementá-la, como a 77/795/CEE, a 78/659/CEE, a 79/923/CEE (MORENO, 2006). Entre as décadas de 80 e 90, o Conselho de Comunidade Européia vê a necessidade de realizar o gerenciamento dos recursos hídricos por bacias hidrográficas, dando origem a novas Directivas com características mais avançadas. Como por exemplo, a ênfase às poluições pontuais causadas pelas águas residuais da indústria e domésticas e as difusas ocasionadas pela prática da agricultura. Essas Directivas foram a 91/271/CEE, a 91/676/CEE, a 96/61/CEE a 98/15/CEE.

No ano de 2000, o Parlamento e o Conselho Europeu aprovaram a Directiva de nº. 2000/60/CEE, que estabeleceu um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, a qual ficou conhecida como Directiva-Quadro da Água (DQA), que revogou algumas das Directivas elaboradas anteriormente. A partir da Directiva 2000/60/CEE entendeu-se que é no espaço de cada bacia hidrográfica e de seus respectivos ecossistema que podem determinar os valores e os limites de emissão da poluição. Assim podem se estabelecer padrões de qualidade para regiões específicas (JOCE, 2000). No entanto, essa Directiva já sofreu algumas alterações e atualizações desde sua publicação por meio das Directivas 2008/32/CE e a 2008/105/CE publicada no Jornal Oficial da Comunidade Européia de 2008 (JOCE, 2008).

Dessa forma a Directiva-Quadro da Água teve por objetivo promover a qualidade de água em todos os corpos d' água europeus, ou seja, realizar a integração territorial das bacias hidrográficas e de seus ecossistemas nos países membros da UE dando suporte legal a suas políticas ambientais.

2.4.1.1 Legislação ambiental da Alemanha

A legislação ambiental na Alemanha é organizada da seguinte forma: o governo Federal tem a incumbência de delinear as linhas gerais da legislação; o governo Estadual é designado para legislar as especialidades como, por exemplo, a responsabilidades com a gestão dos recursos hídricos; o governo municipal tem a responsabilidade de monitoramento local. Também tem sua legislação embasada nas Directivas e tratados da UE. Na figura 6 estão representadas as esferas das hierárquicas na Alemanha:

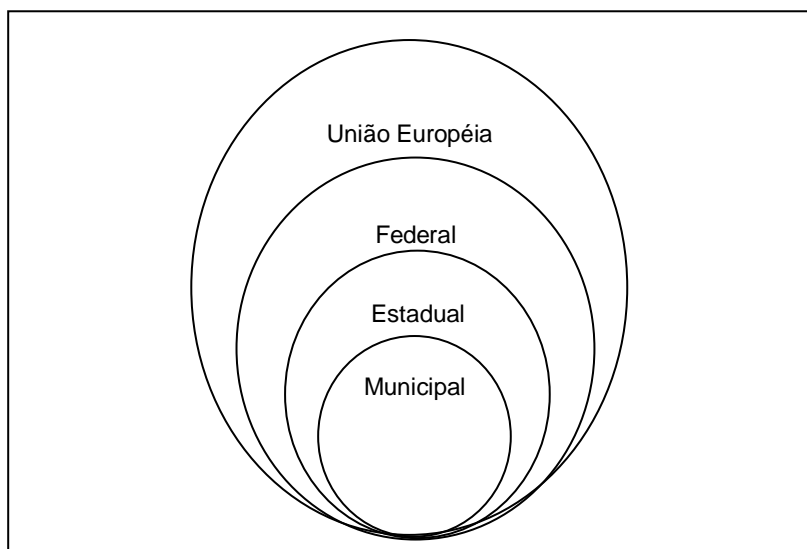


FIGURA 6 - ESFERAS LEGISLATIVAS NA ALEMANHA
FONTE: O autor (2011)

A legislação Ambiental tem como base três princípios, são eles: o princípio da precaução, o princípio poluidor-pagador e o princípio de cooperação. No que se refere aos recursos hídricos a Alemanha possui a Lei da Água Federal, ou “*Wasserhaushaltgesetz*” (WHG), de 1957, a qual é um instrumento político na gestão de recursos hídricos deste país. Esta Lei considera que a água é um bem estar nacional e de proteção ambiental. No ano de 2002, a essa Lei foi reeditada, para se adequar a Directiva 2000/60/EG, a qual entrou em vigor no ano de 2005, como Lei Nacional na República Federal da Alemanha (AMARAL, 2008). Entretanto, no ano de 2010 começou a valer a nova WHG, que difere da reeditada de 2002, por apresentar pela primeira vez a preocupação com a gestão sustentável do uso da água, reconhecendo a sua integração com o equilíbrio ecológico para a existência da vida na Terra (BMU, 2010).

A Política de Recursos hídricos na Alemanha baseia-se nos seguintes princípios, de acordo com MORENO (2006):

- A prevenção dos danos e a proteção da base dos recursos naturais são prioridades;
- Cooperação entre as partes envolvidas, ou seja, nacional e internacional;
- Descentralização dos assuntos com participação das comunidades envolvidas.

No entanto a Lei da Água Federal ou “*Wasserhaushaltgesetz*” (WHG) permite o direito do uso da água, colocando algumas regras a serem cumpridas, por dois instrumentos legais, a permissão e a licença.

A permissão é o instrumento legal para o uso da água que permite ao usuário o direito do seu uso de acordo com a sua utilização e o quanto é consumido. Entretanto, essa permissão tem prazo de validade e pode ser retirada a qualquer momento. Já a licença também é uma permissão para o uso da água, mas não pode ser retirada a qualquer momento, é fornecida para a utilização por um longo período de tempo (AMARAL, 2008).

No que diz respeito ao lançamento de efluente nos corpos d'água a WHG possui critérios para a autorização de emissão mínima de efluente, sendo obrigada a utilização de tecnologias para redução de resíduos no ambiente. Assim a Lei de Recurso Hídricos na República Federativa da Alemanha divide-se em dois grupos de usuários, os diretos que são aqueles que fazem o lançamento do efluente diretamente nos corpos de água e os indiretos, aqueles que seu efluente é direcionado para uma estação de tratamento de efluente doméstico. Esses usuários possuem tratamento diferenciado pela lei em vigor. No caso do usuário direto, eles precisam de uma permissão para o uso do corpo de água, além de uma autorização para a emissão de efluente do órgão governamental e ainda necessitam cumprir limites de lançamento impostos pelo Decreto Lei “*Abwasserordnung*” (AbwV). Também está sujeito a Lei de cobrança do uso da água de acordo com o estado que está inserido, a Lei da Cobrança (“*Abwasserabgabegesetz*”) AbwAG (AMARAL, 2008).

No entanto, o usuário indireto, por utilizar a rede coletora, não está sujeito a cobrança da Lei AbwAG, pois a coleta de esgoto pertence ao órgão do governo responsável pelo processo de tratamento do esgoto e a autorização para a emissão e o pagamento pelo tratamento do efluente é realizada entre esta autoridade local e o usuário, através do Decreto “*Abwasserordnung*” (AMARAL, 2008).

O Decreto de Lançamento de Efluentes da República Federativa da Alemanha ou AbwV possui força de lei e tem como objetivo estipular exigências mínimas para os limites de padrões de lançamento de efluente para que seja autorizada a licença de sua emissão. A AbwV apresenta algumas exigências como, por exemplo:

- A carga de poluentes deve ser minimizada sendo livre de substâncias tóxicas, devido a utilização de técnicas de tratamento que visa a economia de água;
- O processo de tratamento adotado não pode emitir poluição para o solo ou atmosfera;
- É proibido a obtenção de valores de concentração por meio de diluição.

A Lei AbwV define limites e padrões de lançamento para efluente municipal das substâncias, como o apresentado no quadro 7.

AMOSTRA DE EFLUENTE ¹	DQO ² mg/L	DBO ³ mg/L	NH ₄ -N ⁴ mg/L	N _{tot} ⁵ mg/L	P _{tot} ⁶ mg/L
Amostras aleatórias ou amostras compostas em 2 horas					
Classe 1 menos de 60kg/d DBO ₅ (bruto).	150 mg/L	40 mg/L	—	—	—
Classe 2 entre 60-300kg/d DBO ₅ (bruto).	110 mg/L	25 mg/L	—	—	—
Classe 3 entre 300-600kg/d DBO ₅ (bruto).	90 mg/L	20 mg/L	10 mg/L	—	—
Classe 4 entre 600-6.000kg/d DBO ₅ (bruto).	90 mg/L	20 mg/L	10 mg/L	8 mg/L	2 mg/L
classe 5 entre 6.000kg/d de DBO ₅ (bruto).	75 mg/L	15 mg/L	10 mg/L	13 mg/L	1 mg/L

¹ Amostra por tamanho de estações de tratamento de efluente. ² Demanda Química de oxigênio. ³ Demanda Bioquímica de Oxigênio. ⁴ Nitrogênio amônia. ⁵ Nitrogênio total: (soma de amônio, nitrito e nitrato de nitrogênio). ⁶ Fósforo tota.

QUADRO 7 - PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTE MUNICIPAL, SEGUNDA LEI ABWV

FORTE - BMU, 2004.

A partir da avaliação dos parâmetros de controle contido na Lei AbwV, pode se observar que não há limites de lançamento para micropoluentes orgânicos como os poluentes emergentes em efluentes domésticos.

2.4.1.2 Legislação ambiental do Brasil

A legislação ambiental do Brasil é organizada nos três níveis de governo: Federal, Estadual e Municipal. Essa hierarquia ocorre da seguinte forma: o poder federal tem a responsabilidade de elaborar, por exemplo, as leis, resoluções e portarias; o poder estadual também pode elaborar esses mesmos instrumentos jurídicos, sendo mais restritivos que os federais, mas não pode contradizer as leis

federais e o poder municipal pode elaborar leis orgânicas, as quais também não podem contrariar as esferas superiores (PETERS & PIRES 2002).

A legislação ambiental brasileira divide-se em dois momentos na história: antes de 1981, quando visava à proteção do meio ambiente e o controle da poluição e zoneamento para indústria e depois de 1981, ano em que foi implantada a Lei da Política Nacional de Meio Ambiente (Lei nº. 6.938/819 - PNMA). Essa lei teve como objetivo preservar e recuperar a qualidade do meio ambiente para que seja favorável à condição de vida e ainda assegurar o desenvolvimento socioeconômico do Brasil, os interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana (BREDARIOL, 2001).

Assim, por meio da Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), foi estabelecida uma estruturação dos órgãos que gerenciam as questões ambientais a partir da criação do Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA). Cada órgão com funções específicas, como: o Conselho do Governo de Meio Ambiente (CSMA) órgão superior; Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) órgão consultivo; Ministério do Meio Ambiente (MMA) órgão central; Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA), órgão executor e os órgãos Estaduais e Municipais que são responsáveis pelo controle e fiscalização das atividades em suas jurisdições, como mostra o figura 7 (ALVES & SCOPEL, 2009).

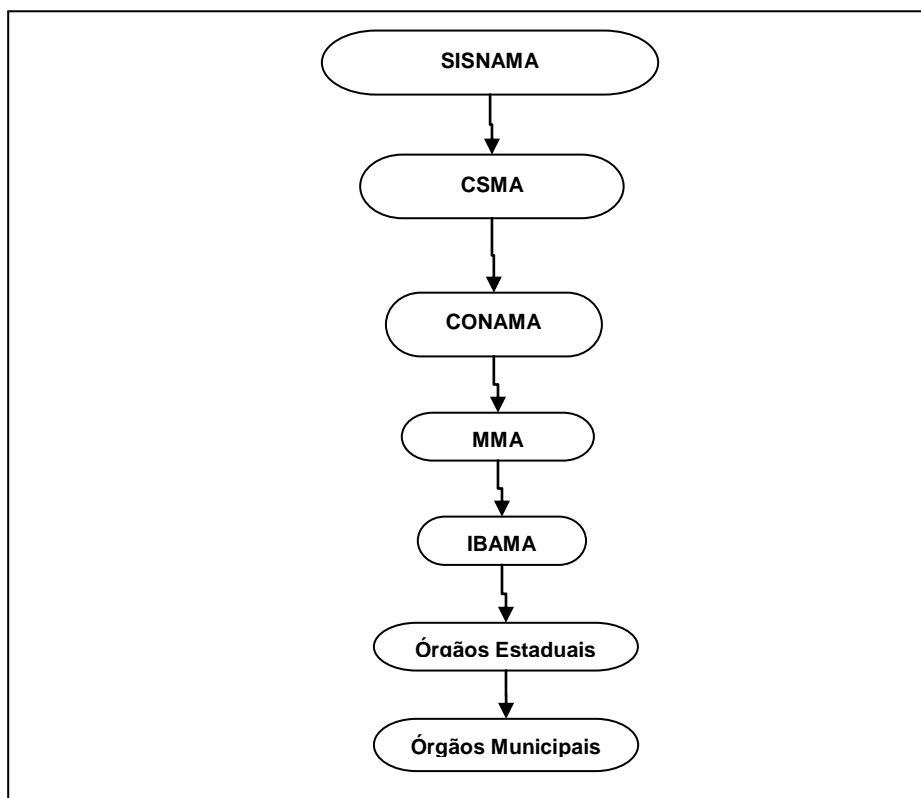


FIGURA 7– HIERARQUIA DOS ÓRGÃOS AMBIENTAIS NO BRASIL.
FONTE: O Autor (2001)

Com essa nova estrutura na gestão nacional do meio ambiente a partir do ano de 1997, cria-se a Lei Nacional dos Recursos Hídricos a Lei Nº. 9.433/1997, a qual define que água é um bem de domínio público, sendo um recurso natural limitado, dotado de valor econômico (MMA, 1998). Essa Lei define cinco instrumentos de gestão, tais como: plano de gerenciamento dos recursos hídricos; o sistema de informação do gerenciamento sobre os recursos hídricos; o enquadramento dos corpos de água em classes de acordo com seu uso; a cobrança pelo uso da água e o regime de outorga de direito de uso dos recursos hídricos. A finalidade é controlar os aspectos quantitativos e qualitativos do uso da água, pelo poder público, federal, estadual ou do Distrito Federal. A lei ainda prevê a gestão participativa da água, por meio dos comitês de bacias hidrográficas e a unidade do poder público com a sociedade e tem como objetivo realizar o processo de gerenciamento, através de um plano descentralizado. O processo de gerenciamento é inspirado no modelo francês, que busca ter uma relação com as discussões internacionais por meio da Organização das Nações Unidas (ONU), que visa à sustentabilidade e o gerenciamento da água no âmbito mundial (GAMA, 2009).

O Sistema Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (SINGREH) foi instituído a partir das diretrizes traçadas pela Política Nacional dos Recursos Hídricos e tem uma estrutura de organização política institucional para facilitar e ampliar a capacidade administrativa, por meio do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), a Secretaria Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SRH), os quais estão vinculados ao Ministério do Meio Ambiente (MMA), a Agência Nacional de Águas (ANA) e os Conselhos dos Estados (CERHs), os órgãos gestores federais, estaduais e municipais, os Comitês de Bacia e as agências de bacias, como mostra a figura 8.

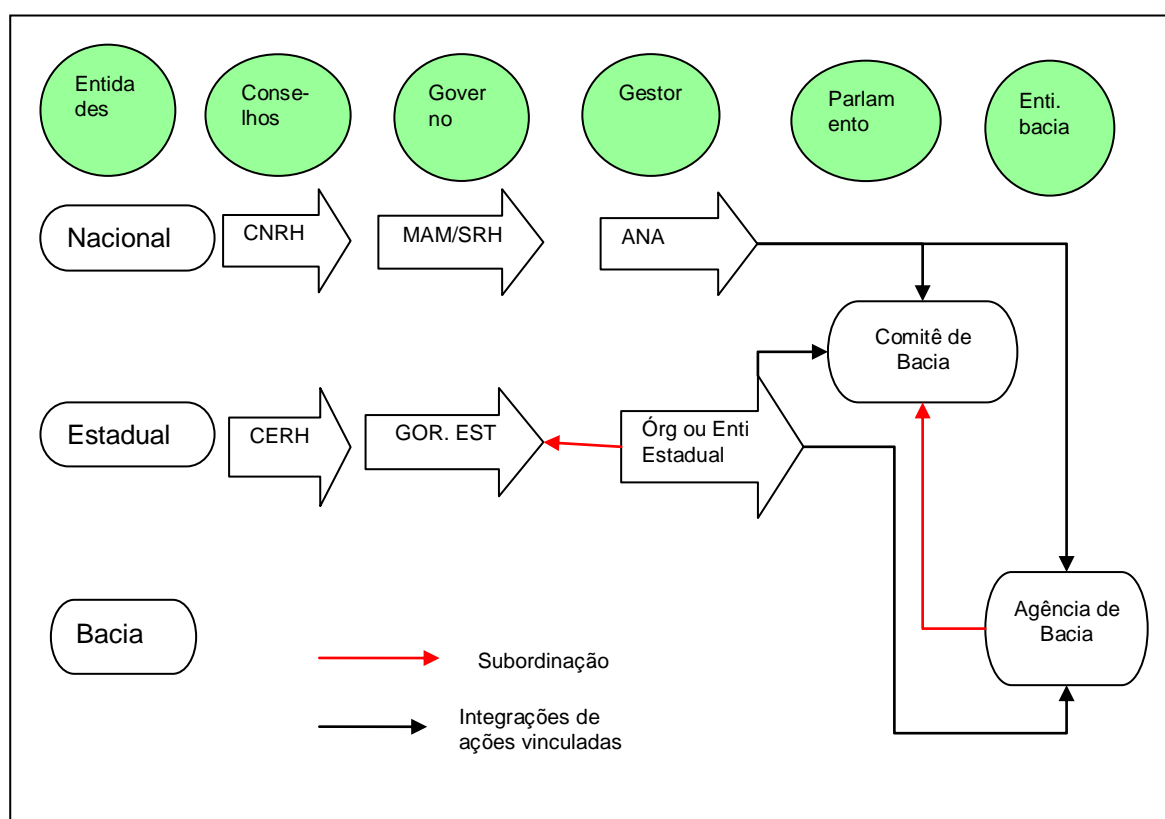


FIGURA 8 - ESTRUTURA POLÍTICO - INSTITUCIONAL DO SISTEMA NACIONAL DE GERENCIAMENTO DE RECURSOS
 FONTE - ANA 2001

No que se refere ao instrumento de gestão de outorga pelo uso da água, além de prever as formas de usar os corpos de água, ela tem por objetivo definir o gerenciamento para o lançamento de efluente e outros resíduos nos corpos de água conforme seu enquadramento (BRASIL, 1997).

No ano de 2001, a Resolução N°. 16/01 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) veio complementar a Lei n°. 9.433/97 com objetivo de diferenciar o instrumento de outorga em duas formas: a outorga federal ou preventiva e a outorga de direito de uso da água (BRASIL, 2001).

A outorga preventiva tem por finalidade permitir ao requerente a possibilidade de dimensionar a vazão passível de outorga no empreendimento, não permitindo o direito do uso. Já a outorga de direito de uso da água, permite ao requerente o direito do uso da água, mas com prazo determinado, de acordo com as condições expostas pelo termo de outorga, considerando as legislações específicas vigentes. No entanto, as duas formas de outorga são atos administrativos, podendo ser utilizados de acordo com a necessidade para aplicação no processo de gestão como define a lei da Política Nacional dos Recursos Hídricos (BRASIL, 2001).

No que tange aos padrões de lançamento de efluente, outro instrumento de lei é a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N°. 430 de 13 de maio de 2011 que complementa e altera parcialmente a Resolução N°. 357 de 17 de março de 2005, a qual define a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais (BRASIL, 2005, 2011). Conforme esta resolução não é permitido realizar o lançamento de efluente de qualquer origem, sem antes realizar o processo de tratamento físico - químico ou / e biológico em corpos hídricos, seja qual for seu padrão de enquadramento (BRASIL, 2005, 2011).

A Resolução do CONAMA N°. 430 define ainda que os estados possam estabelecer limites mais rigorosos para complementar essa norma, por meio dos respectivos órgãos ambientais.

2.4.1.3 Legislação ambiental no Paraná

A legislação ambiental sobre os recursos hídricos no Paraná está pautada pela Lei Estadual N°. 12.726/99, a qual define a Política Estadual de Recursos Hídricos do Paraná (PERH) de acordo com a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), apresentando as mesmas características e fundamentos para o processo de gestão (PARANÁ, 1999).

A PERH, no que se refere ao instrumento de outorga, o seu uso está de acordo com a Lei Federal N°. 9.433/97, a qual colocou sobre responsabilidade do

Instituto das Águas do Paraná a antiga Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (SUDERHSA). Assim, por meio do Decreto Estadual N°. 4.646 de 31 de agosto de 2001, a Resolução da Secretária de Meio Ambiente do Estado do Paraná (SEMA) N°. 4.646/01 (PARANÁ, 2001) regulamentou o regime de outorga. Esse regime de outorga tem como destaque a emissão de efluente e outros resíduos em corpos de água, a qual só será permitida através do pedido de outorga, independente se o efluente é tratado ou não.

Contudo, a outorga para lançamento de efluente no estado do Paraná tem como princípio a vazão apropriada do corpo de água para diluição do efluente, sendo assim, só é autorizada a outorga se a vazão do corpo hídrico for maior ou igual à vazão de outorgável. Quanto ao lançamento de efluente municipal, o procedimento de outorga segue as normas e os padrões estabelecidos pela Portaria SUDERHSA/GABINETE N° 019/2007 (SUDERHSA, 2007). No processo de emissão do efluente doméstico, entende-se que a vazão apropriada para a diluição no corpo receptor deve ser de acordo com a DBO_5 do efluente tratado e a sua vazão e lançamento (FRANCO, 2010). No entanto, tem como base a ser analisada como parâmetro a carga orgânica do efluente emitido no corpo hídrico.

A Resolução SEMA N°. 021/2009 é um instrumento de lei que dispõe sobre o licenciamento ambiental para saneamento, estabelece os padrões de lançamento de efluente tratado para algumas substâncias de acordo com as classes dos corpos hídricos que irá receber (PARANÁ, 2009). Esses padrões de lançamento são estabelecidos para atender alguns requisitos obrigatórios estabelecidos conforme a Resolução CONAMA N°. 357/2005, como por exemplo, os apresentados no quadro 8, para efluente doméstico.

Padrões de lançamento	Limites máximos
DBO_5	90mg/L
DQO	225mg/L
Óleo e graxas	100mg/L
Óleos vegetais e gorduras animais	50mg/L
Óleos minerais	20mg/L

QUADRO 8 – PADRÕES DE LANÇAMENTO COM SEUS LIMITES MÁXIMOS
 FONTE: BRASIL, 2005; BRASIL, 2011; e PARANÁ, 2009.

Analisando os padrões de lançamento e o limite máximo estabelecidos nas Resoluções SEMA N°. 021/2009 e CONAMA N°. 357/2005, pode-se verificar que não há padrões mínimos de emissão dos micropoluentes orgânicos em efluente doméstico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

O presente trabalho foi realizado na Estação de Tratamento de Efluente Büsnau e no laboratório de Hidroquímica do Instituto ISWA (*Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft*), localizado dentro do campus da Universidade de Stuttgart na Alemanha, como mostram as figuras 9 e 10. Essa estação de tratamento de efluente foi fundada em 1966, se localiza nas proximidades de Büsnau, ao lado da Reserva Natural "Red and Park Play Black" no oeste de Stuttgart. Nessa planta, são coletados e tratados os efluentes do bairro de Lauchenhau e parte do efluente da Universidade de Stuttgart do campus de Vaihinger, com aproximadamente 10.000 habitantes. Possuindo uma capacidade de tratamento de 30 L/s. Após o tratamento é lançado no correjo Glems que é um efluente dos rios Enz, Neckar e Reno (HUPFAUF, 2007).



FIGURA 9 – Localização da Estação de tratamento de efluente Büsnau.

Fonte: Google, 2011.



FIGURA 10 - Estação de tratamento efluente Büsnau – Clarificação secundária

Fonte: O autor (2011)

3.1.1 Coleta das amostras experimentais

As amostras do efluente foram coletadas na saída do decantador secundário da estação de tratamento de Büsnau, antes do efluente ser lançado no corpo hídrico. Por meio de um coletor (jarro plástico com haste de madeira) foram coletadas as matrizes do efluente e armazenada em um tambor de plástico de 100 litros, o qual foi mantido em câmara fria a uma temperatura de 4°C. Em seguida, as amostras foram divididas em frascos de vidro com capacidade de 1 litro, de acordo com o desenvolvimento do experimento.

Os frascos de vidro utilizados para armazenamento das amostras individuais foram pesados antes e depois da coleta em uma balança de precisão modelo A & D EW – 1500i CE, para identificar o volume correto da amostra.

3.1.2 Planejamento experimental

O experimento foi classificado em quatro etapas com 38 matrizes de efluente, sem repetições, uma vez que o objetivo deste trabalho foi observar apenas a resposta de degradação dos micropoluentes diante dos tratamentos UV e UV/H₂O₂, sobre diferentes condições de tratamento. Foram analisadas nove amostras filtradas e nove amostras não filtradas submetidas ao tratamento UV. E ainda analisaram-se nove amostras filtradas e nove amostras não-filtradas, as quais foram submetidas ao tratamento UV/H₂O₂. Também foram utilizadas 4 amostras sem tratamentos os padrões (brancos), para verificar as concentrações iniciais dos micropoluentes orgânicos.

3.1.2.1 Tratamento UV

Para a realização do tratamento UV, foram utilizadas 18 amostras de efluente com volume de 1 litro filtradas e não filtradas. As amostras filtradas e não filtradas foram submetidas ao tratamento sob diferentes condições de tempo de contato, pH. No tratamento UV filtrado foram utilizadas nove amostras que foram filtradas com filtros de celulose marca *Sartorius Biolab Products*, com porosidade de 0,45 µm, por meio de uma bomba de pressão a vácuo *Stand-Vacuubrand* modelo PC 511, para retirar as partículas sólidas suspensas do efluente. Já a segunda etapa

experimental da Técnica UV, também utilizou nove frações de 1 litro de efluente não filtrada, para verificar se as partículas sólidas em suspensão podem influenciar no tratamento. Também foi utilizadas 2 amostras padrões (Branco), sendo uma filtrada e outra não filtrada. O presente tratamento teve a seguinte divisão, filtrado e não filtrado como mostra quadro 9:

Número de mostra	pH – Ácido	Tempo (min)	pH - Neutro	Tempo (min)	pH – Básico	Tempo (min)
Amostras Filtradas						
1	4	1	7	1	9	1
2	4	3	7	3	9	3
3	4	5	7	5	9	5
Amostras Não Filtradas						
1	4	1	7	1	9	1
2	4	3	7	3	9	3
3	4	5	7	5	9	5
Amostras Padrões (Branco)						
1	Amostra Filtrada					
1	Amostra Não Filtrada					

QUADRO 9- DESCRIÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS UV E UV/H₂O₂.

FONTE: O autor (2011)

Deste modo as matrizes foram divididas em três pHs diferentes, pH 4, pH 7 e pH 9 e diferentes tempos de contato, (t)1 min, (t) 3 min e (t) 5 min, nas duas etapas de cada tratamento.

Para atingir o pH 4 na amostra foi necessário a titulação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), utilizando uma pipeta de Pasteur e ainda controlando a alteração do pH por meio de um pHmetro modelo LEVEL 1, marca WTW, previamente calibrado por uma solução tampão 4 e 9. Para elevação do pH do efluente para 9 foi empregado a adição de hidróxido de sódio (NaOH), do mesmo modo usando a pipeta de Pasteur e sendo controlado pelo pHmetro, tanto para ao tratamento UV quanto para o UV/H₂O₂.

As amostras foram colocadas em um reator UV com fluxo fechado, no qual tiveram um tempo de contato determinado no processo de tratamento, sendo retiradas no final de cada tempo, por meio de uma mangueira de escape do reator.

3.1.2.2 Tratamento UV/H₂O₂

Para o desenvolvimento do experimento com a técnica combinada de UV/H₂O₂ foram utilizadas 9 amostras filtradas e 9 amostras não filtradas de efluente da clarificação secundária para verificar se as partículas sólidas presentes no efluente podem influenciar no resultado do tratamento. Essas amostras foram submetidas sob diferentes condições de pH, tempo de contato, semelhante ao processo UV.

Nessa técnica de tratamento foi adicionada uma dose de 100 µm de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a uma concentração molar de 30%, depois de ter colocado cada amostra de efluente dentro do reator UV. Assim para verificar a influencia das partículas solidas suspensa, foi dividido o experimento em duas partes: nove amostras filtradas e nove não filtradas e duas amostras padrões como apresenta a quadro 9, seguindo a mesma metodologia do tratamento UV descrito anteriormente.

3.1.3 Características do Reator UV

Para a realização do tratamento UV foi utilizado um reator de fluxo fechado, ou seja, descontínuo ou por batelada, tubular, de vidro, com capacidade máxima de 2 L. O reator é equipado com a lâmpada a vapor de mercúrio de 15 W, com ondas de 254 nm, centralizada. Por ser descontínuo, possui uma entrada para colocar os reagentes (amostra de efluente) e uma saída para o produto (amostra do efluente tratado), como mostra a figura 11.

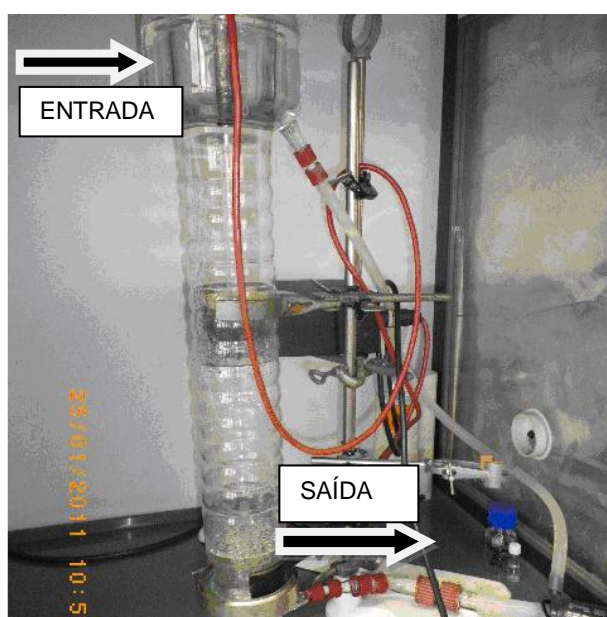


FIGURA 11 - REATOR UV
FONTE: O autor 2011

Os reagentes circulam dentro do reator através da pressão realizada por uma pequena bomba, mantendo a circulação do fluxo constante para que a radiação UV possa atingir toda amostra de efluente.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Preparação das amostras para o processo de extração

No final dos tratamentos UV e UV/H₂O₂, os efluentes que estavam com pH 4 e pH 9 receberam hidróxido de sódio e ácido sulfúrico para ajustar o pH em pH 7, ou seja, pH neutro para receber 3 µL dos padrões externo com a finalidade de melhoria da matriz e precisão dos resultados como: AHTN d³ em metanol 1,1 ng/µL, cafeína em metanol 2,15 ng/µL, STD 72 – 68/2 DEHP d⁴ em MeOH 2ng/µL, STD 44 – 10/2 PAK-mix fenantreno e perdeuterados em tolueno 1 ng/µL; e serem homogeneizados por um tempo de 30 minutos, através da agitação com agitadores magnéticos modelo RH Basic 2.

3.2.2 Método de extração líquido – líquido (ELL)

Para separar os micropoluentes da amostra de efluente foi utilizado o princípio do método de extração líquido – líquido (ELL), o qual é dividido em três etapas: extração, concentração e quantificação de acordo com o método 3510c da USEPA (1996). Esse método se fundamenta na partição da matriz entre duas fases imiscíveis: a orgânica e aquosa e a sua ação está diretamente pautada na afinidade do analito com o solvente de extração, sendo assim a razão entre as fases e o número de extrações. Desta forma, o coeficiente de partição (K_{ow}) é específico de cada composto e a constante de equilíbrio da reação ocorre da seguinte forma:

Analito (fase aquosa) \leftrightarrow Analito (fase orgânica), ou seja: o coeficiente de partição é igual à fase aquosa dividido pela fase orgânica.

Onde:

$$K_{ow} = A_{\text{aquosa}} / A_{\text{orgânica}} \quad (7)$$

No entanto, quanto maior o coeficiente de partição, maior será a afinidade do analito com a fase orgânica e, portanto melhor será a eficiência da extração (RAIMUNDO, 2007).

3.2.2.1 Etapa de extração

Para a extração dos micropoluentes foram utilizados cinco funis de separação com volume de 1 litro, local em que foi colocada a amostra de efluente com duas porções de 80 mL de diclorometano (DCM), utilizado como solvente extrator, como mostra a figura 12.



FIGURA 12 – PROCESSO DE SEPARAÇÃO
FONTE: O autor 2011

Esta solução foi agitada vigorosamente e depois por um processo de separação foi retirado o extrato orgânico da matriz de efluente. O extrato foi armazenado em balões de fundo redondo com volume de 250 mL. Esse processo foi realizado duas vezes somando uma porção de 160 mL de extrato orgânico.

3.2.2.2 Etapa de concentração

A etapa de concentração foi dividida em duas partes. A primeira parte do procedimento de concentração foi realizada através do Evaporador Rotativo modelo JK – RE – 11, em que o balão com fundo redondo com 160 mL de extrato orgânico extraído do funil de separação é conectado a esse evaporador, com movimentos giratórios, sendo que parte de sua superfície fica mergulhada em água (banho – Maria) a uma temperatura de 40°C, para permitir a evaporação do diclorometano e sua condensação. Esse equipamento funciona por meio de pressão a vácuo. Assim, para executar essa fase o evaporador trabalha a uma pressão de 450 bares

aproximadamente. Ao final do processo de evaporação, encontra-se no fundo do balão cerca de 2 mL de líquido concentrado.

Na segunda etapa de concentração dos micropoluentes é adicionada uma pequena quantidade de sulfato de sódio (Na_2SO_4), granular a 30%, para desestabilizar a emulsão formada após a agitação vigorosa do balão. Em seguida utiliza-se uma pipeta de Pasteur para retirar o conteúdo de dentro do balão o qual é colocado em um frasco de vidro de 5 mL.

Os frascos de vidro com a porção do concentrado com aproximadamente 2 mL são colocados em um segundo evaporador com características diferenciadas do primeiro, onde seu processo de evaporação é caracterizado pela ação do gás nitrogênio e também pela temperatura, como mostra a figura 13.

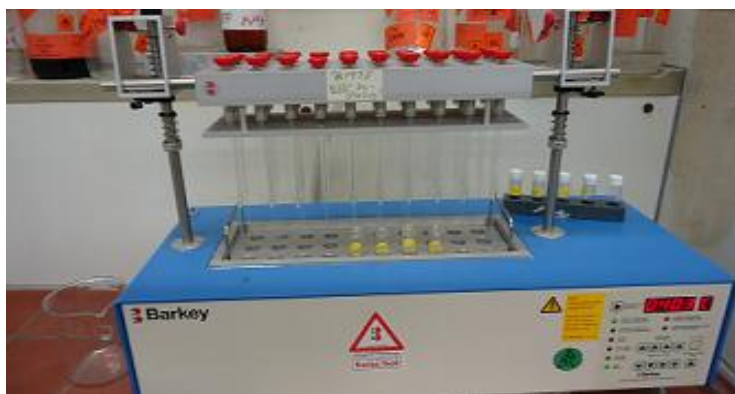


FIGURA 13 – EVAPO. VAPOTHERM COM GÁS NITROGÊNIO
FONTE: O autor 2011

Esse aparelho é definido como evaporador Vapotherm com gás nitrogênio, onde os frascos de vidro de 5 mL são colocados no evaporador dentro de orifícios a uma temperatura de 40°C, com um fluxo de gás nitrogênio onde é finalizado o processo de concentração deixando cerca de 200 μL do concentrado da substância.

3.2.2.3 Etapa de quantificação

Na fase de quantificação a ordem de grandeza a ser analisada é de ng/L, por meio da técnica de cromatografia gasosa com sistema de detecção de massa (GC-MS). Através desta técnica ocorre à leitura, por meio de um sistema de cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC-MS). As amostras provenientes do cromatógrafo a gás, no estado gasoso, são bombardeadas por elétrons, as quais são quebradas gerando íons positivos, negativos e radicais e a

partir da diferença entre massa e carga dos íons gerados ocorre à separação dos micropoluentes (CARVALHO, 2009).

Através de uma microseringa é injetado 1 µL de concentrado no CG-MS, realizando a leitura das concentrações dos micropoluentes existentes no extrato orgânico retirado da amostra de efluente em um tempo de 2 horas aproximadamente.

3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise envolvida no procedimento para identificar os micropoluentes orgânicos extraídos das amostras do efluente foi realizada por meio do cromatógrafo gasoso com sistema de detecção de massa (CG-MS). Neste equipamento foram determinadas as concentrações e áreas dos picos cromatográficos dos compostos, a fim de verificar o efeito de degradação das concentrações dos poluentes orgânicos pelos processos de tratamento UV e UV/H₂O₂, sob diferentes condições de tempo de contato e pH.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A influência dos tratamentos UV e UV/H₂O₂ na degradação dos micropoluentes orgânicos foram analisadas os resultados de acordo com as diferentes condições experimentais descritas na metodologia.

Cada tratamento foi dividido em duas etapas, a primeira com 9 amostras filtradas e a segunda com 9 amostras não filtradas, sendo submetidos sob diferentes condições de pH e tempo de contato.

Os resultados que estão apresentados neste trabalho têm por finalidade descrever a influencia na degradação dos grupos de micropoluentes orgânicos pertencentes aos produtos de higiene pessoal, repelentes e fármacos diante dos tratamentos UV e UV/H₂O₂. E ainda serão confrontados os obtidos com outros encontrados nas literaturas. Além disso, será realizada uma comparação dos desses resultados entre os tratamentos UV e UV/H₂O₂ nos diferentes micropoluentes.

4.1 TRATAMENTO UV E SUA INFLUÊNCIA NAS DEGRADAÇÕES DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

Os micropoluentes orgânicos presentes nas amostras de efluente apresentaram uma resposta de degradação com o tratamento UV, de acordo com as condições experimentais em que foram submetidos, como mostram os gráficos de cada composto a seguir.

4.1.1 Produtos de higiene pessoal

A ação de degradação dos produtos de higiene pessoal, dos fixadores de perfume, o HHCB, e seu metabólito HHCB – lactona e o AHTN, diante dos tratamentos UV será apresentada em gráficos identificando a redução das concentrações e as taxas de remoção dos poluentes, de acordo com o tempo de contato, o pH e os processos de filtração e não filtração.

4.1.1.1 HHCB

A atuação da radiação UV na degradação do fixador de perfume HHCB, nos tratamentos com amostras filtradas demonstrou uma melhor eficiência do que nos tratamentos com amostras não filtradas.

No que se refere à variável pH, nas amostras filtradas o pH que apresentou uma maior redução das concentrações foi o pH 4, com uma taxa de remoção de 74%, no final de 5 minutos de tratamento. Também foi possível observar uma diminuição nas concentrações significativa nos pH 7 e pH 9, os quais apresentaram uma taxa de remoção de 55% para o pH 9 e 53% para o pH 7, com um tempo de 5 minutos de exposição, como mostra os gráficos 1 e 2. A amostra não filtrada com pH 4 apresentou uma diferença na remoção de 20% da amostra filtrada com pH 4. Essa amostra demonstrou uma redução de sua concentração, indicando uma taxa de remoção de 53%, diante de um tempo de exposição de 5 minutos de tratamento, como exibem os gráficos 1 e 2.

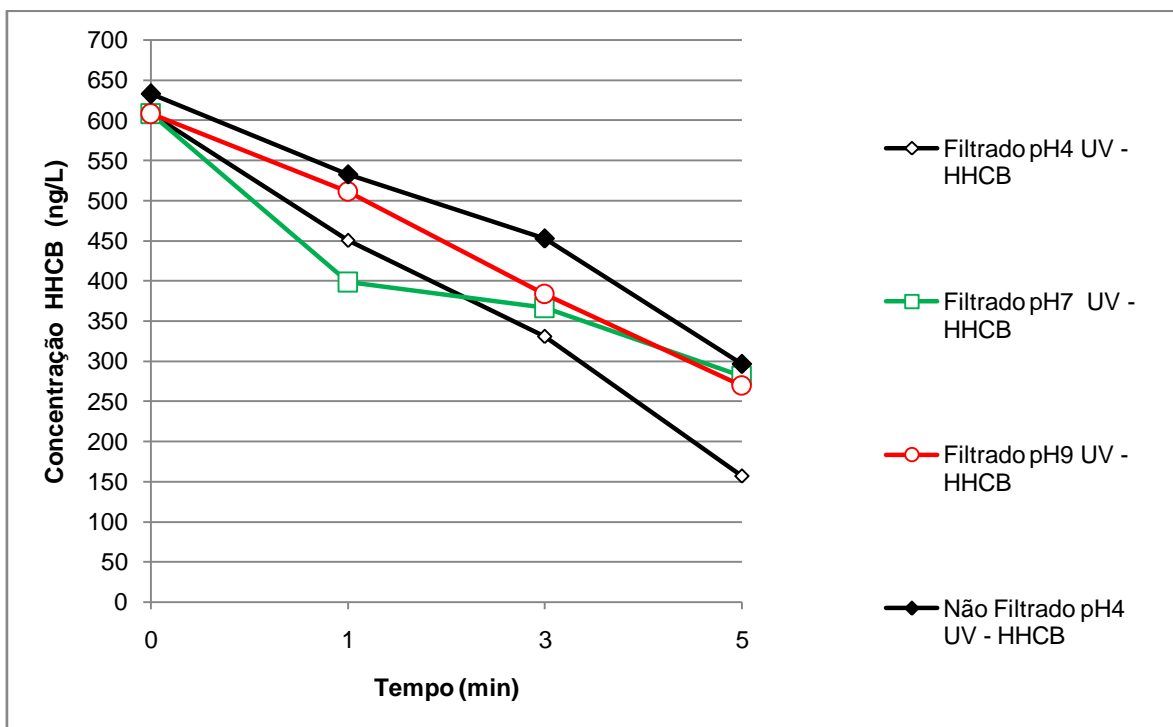


GRÁFICO 1- CONCENTRAÇÃO DO HHCB COM O TRATAMENTO RADIAÇÃO UV

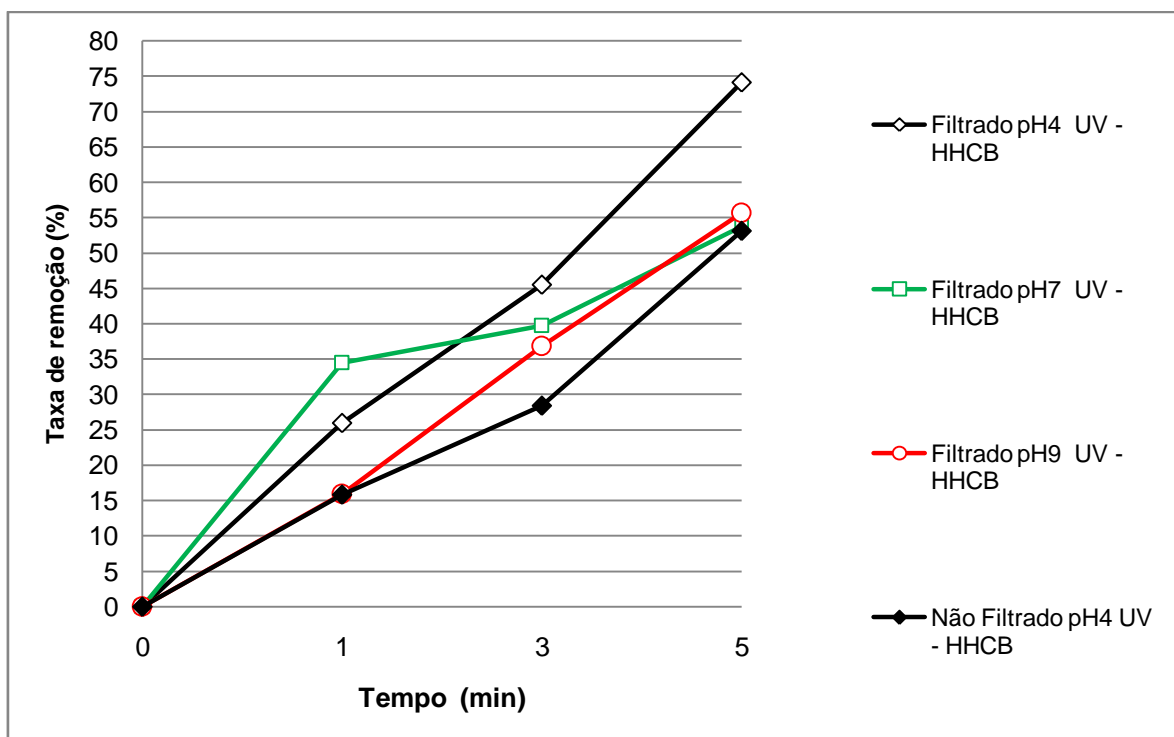


GRÁFICO 2 - TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB COM O TRATAMENTO UV

De acordo com os gráficos 1 e 2, foi possível verificar uma eficiência de remoção 74%, 55%, 53% e de 53 com um tempo de 5 minutos. Tal valor difere do encontrado por PETROVA, (2010) que obteve uma taxa de remoção de 63% com um tempo de contato de 10 minutos.

4.1.1.2 HHC - Lactona

O composto HHCB-lactona apresentou uma redução nas concentrações das amostras filtradas com pH 4 e pH 9. Essa redução foi de 21% para as amostras com pH 4 e de 18% para as amostras com pH 9, como apresentam os gráficos 3 e 4.

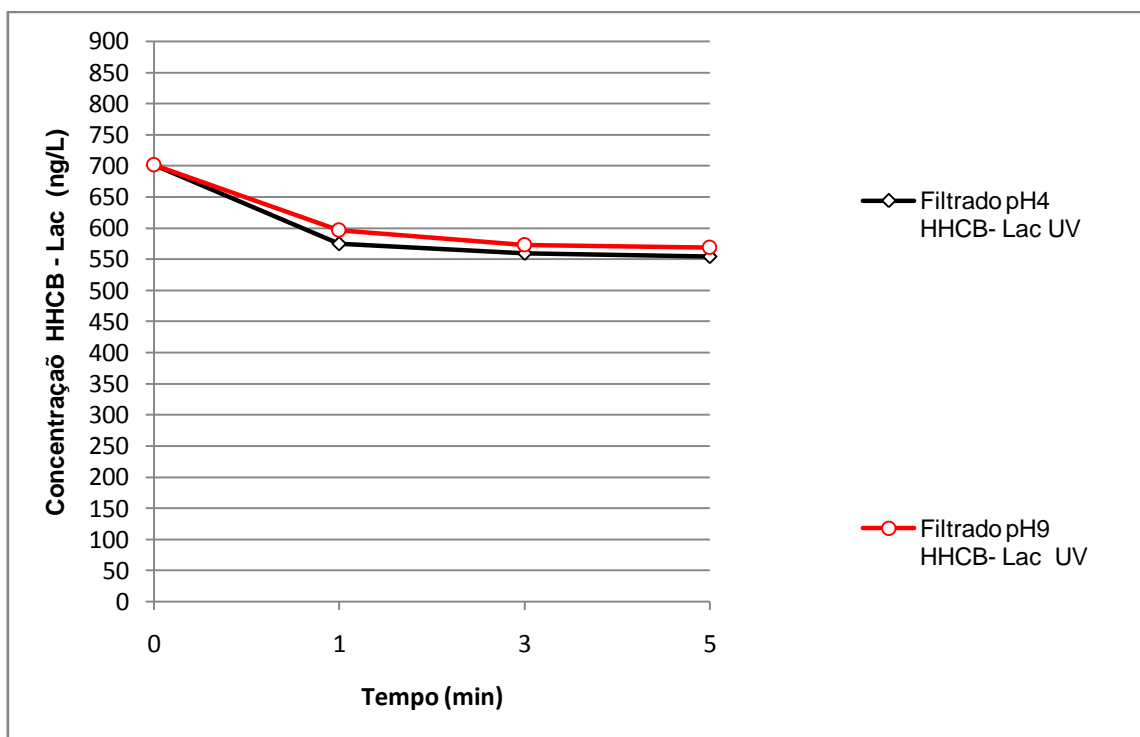


GRÁFICO 3 – CONCENTRAÇÃO DO HHCB – LACTONA COM O TRATAMENTO RADIAÇÃO UV

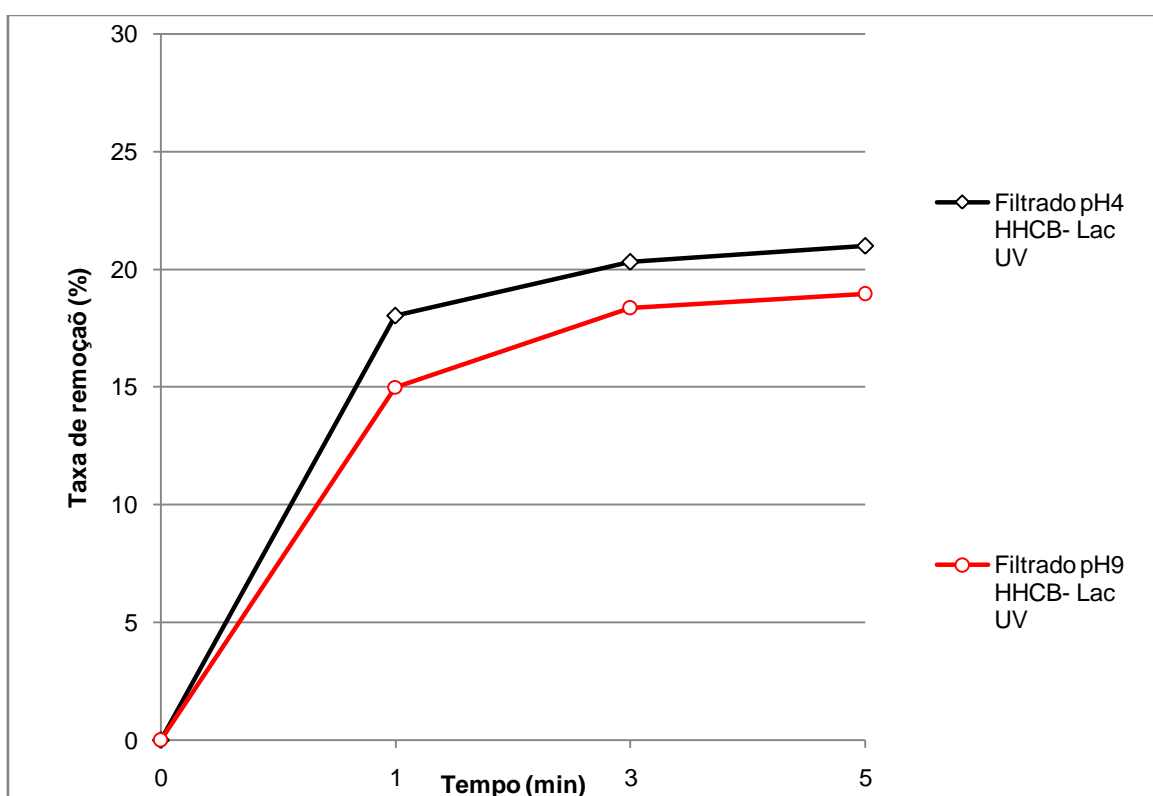


GRÁFICO 4 – TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB – LACTONA COM O TRATAMENTO UV

Esses valores de 21% e de 18% de remoção encontrada neste experimento, com um tempo de contato de 5 minutos são diferentes do verificado por PETROVA (2010), que obteve uma remoção de 10%, mas com um tempo de contato de 10 min.

4.1.1.3 AHTN

A concentração do AHTN na presença do tratamento com radiação UV demonstrou uma redução significativa nas amostras filtradas com pH 4, pH 7 e pH 9 como mostra o gráfico 5. Observa-se no gráfico 6 que as amostras apresentaram uma redução no final do tempo de contato de 5 minutos forma de 58% para o pH 4 de 50% para o pH 7 e de 46% para o pH 9. Também foi possível verificar uma redução nas concentrações das amostras não filtradas com pH 7 e pH 4. Essas amostras demonstraram uma remoção de 56% para a amostra com pH 7 e de 43% para a amostra com pH 4, ao fim de 5 minutos de exposição, mostrando uma diferença de aproximadamente 5% em relação as amostras filtradas.

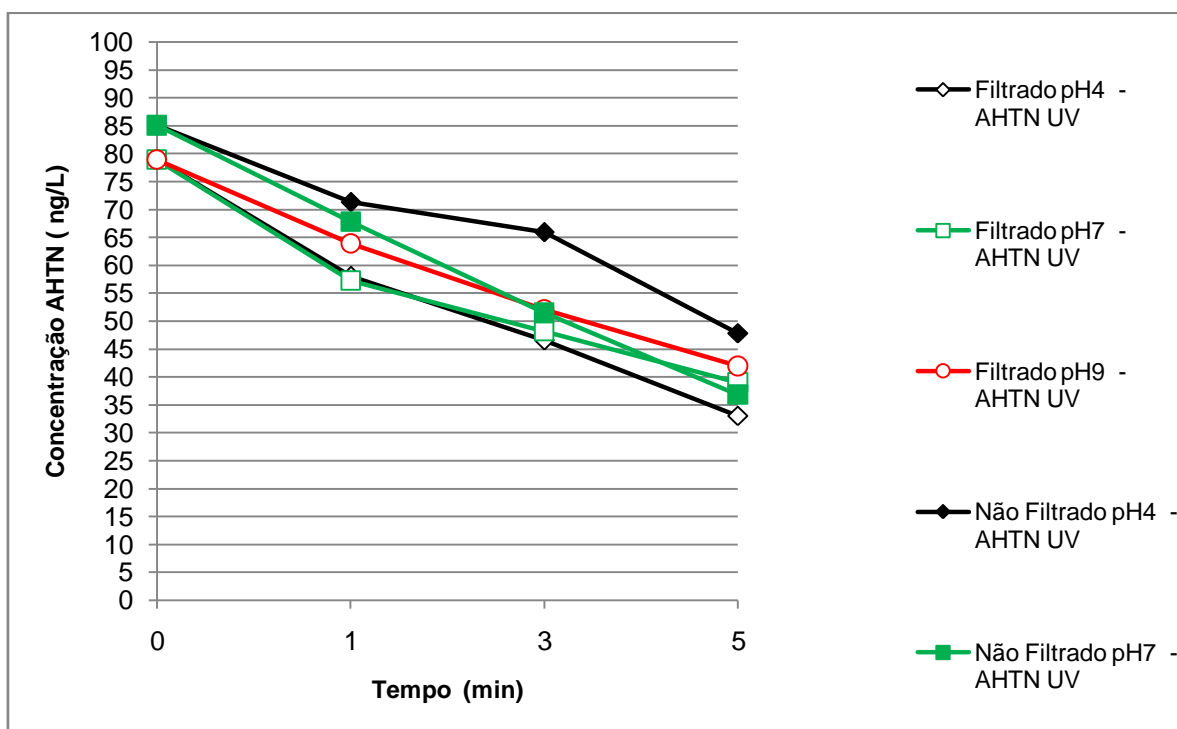


GRÁFICO 5- CONCENTRAÇÃO DO AHTN TRATAMENTO COM O TRATAMENTO UV

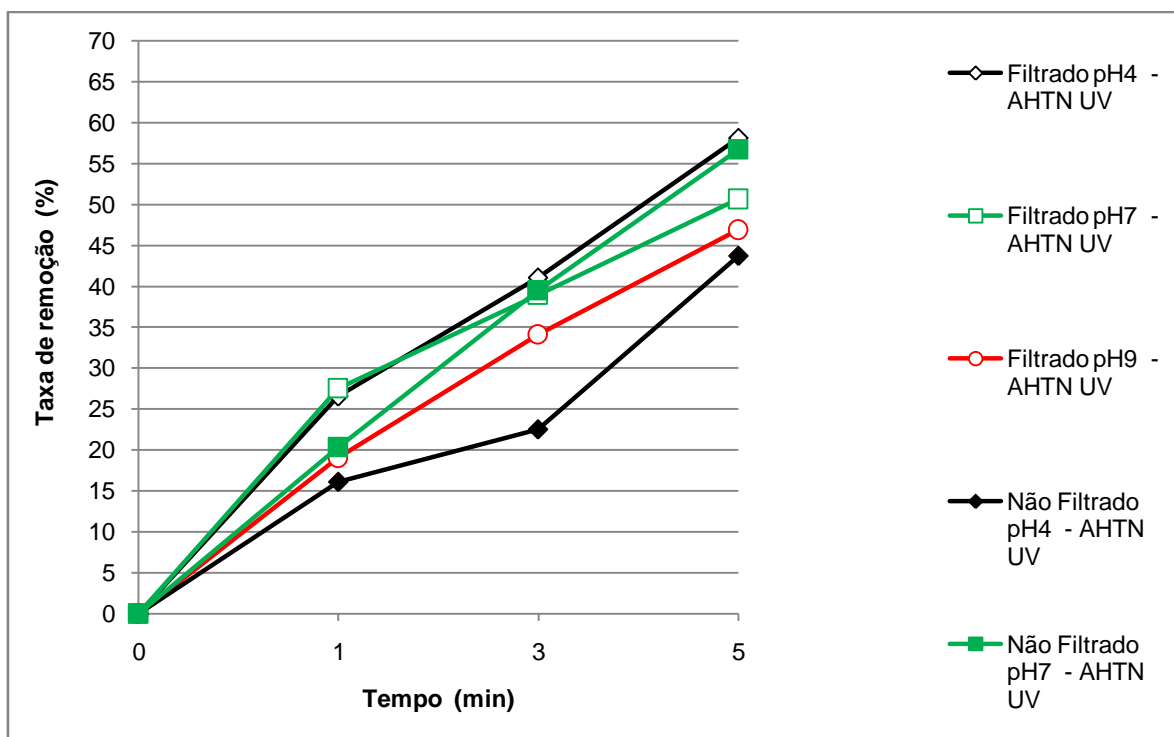


GRÁFICO 6 - TAXA DE REMOÇÃO DO AHTN COM O TRATAMNETO UV

Observa-se que esses valores obtidos em 5 minutos de tratamento diferenciam-se dos valores verificados por PETROVA (2010), que encontrou uma taxa de remoção de 42% com um tempo de contato de 10 min.

4.1.2 Repelente

O efeito dos tratamentos UV na degradação do repelente DEET será analisado neste trabalho observando as variáveis, o tempo, à filtração e não filtração das amostras e o pH.

4.1.2.1 DEET

O DEET na presença do tratamento com radiação UV apresentou uma redução em sua concentração, nas amostras filtradas com pH 4, pH 9 e pH 7. Essas amostras apresentaram uma taxa de remoção de 76% para o pH 4 de 70% para a amostra com pH 9 e de 69% para amostra com pH 7. As amostras não filtradas demonstraram uma diferença na redução em sua concentração em relação às amostras não filtradas de aproximadamente 3%. Nessas amostras foi possível perceber uma redução em suas concentrações de 72% para a amostra com pH 4 e

de 69% para a amostra com pH 7 e de 67% para amostra com pH 9, no final do tempo de contato de 5 minutos, como exibem os gráficos 7 e 8.

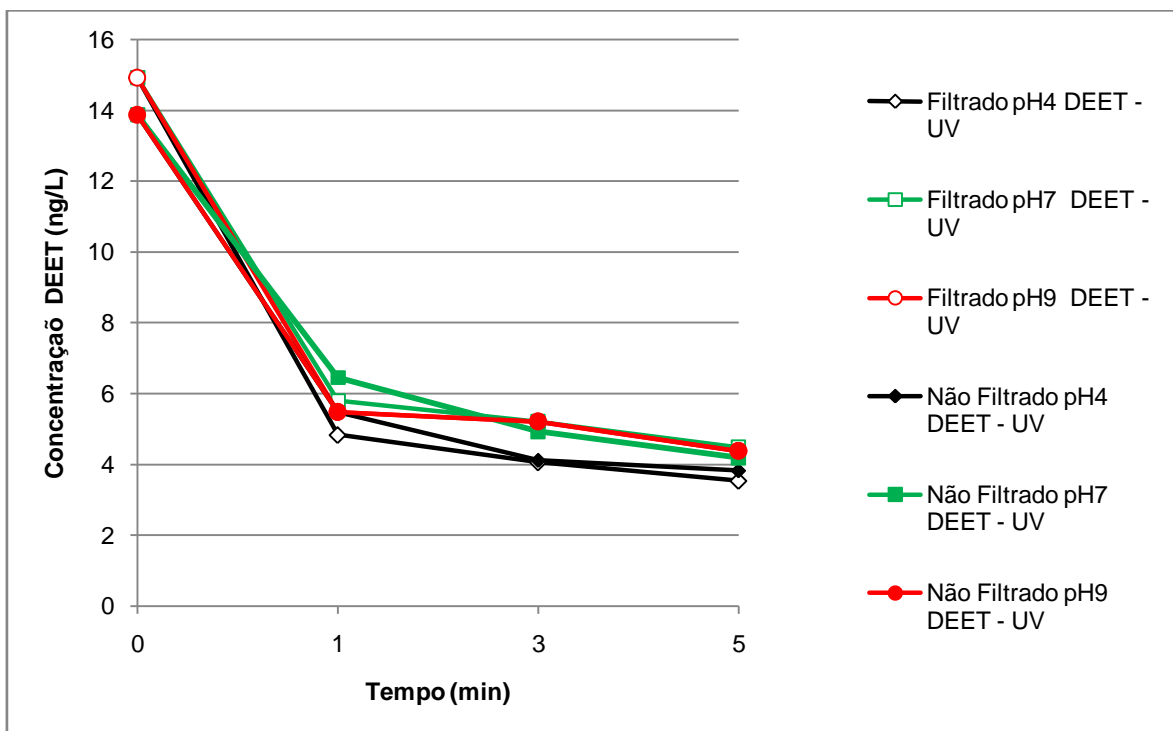


GRÁFICO 7 - CONCENTRAÇÃO DO DEET COM O TRATAMENTO COM RADIAÇÃO UV

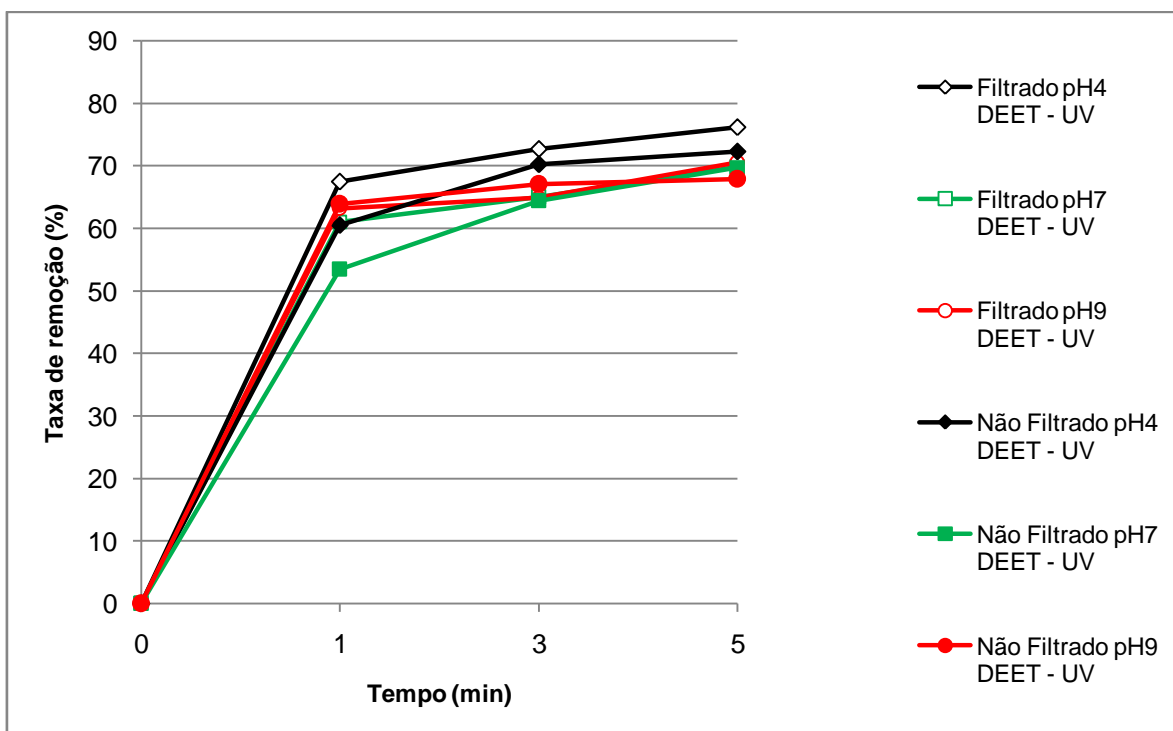


GRÁFICO 8 - TAXA DE REMOÇÃO DO DEET COMO O TRATAMENTO UV

Os valores verificados neste experimento, com um tempo de contato de 5 minutos de tratamento se diferenciam dos resultados encontrados por KIM *et al.*, (2009), em que constatou uma eficiência em seus tratamento inferior a 50%, em um tempo de contato de 15 minutos. Também se diferenciam do resultado obtido por PETROVA (2010) de 27%, em um tempo de contato de 10 minutos.

4.1.3 Fármacos

O tratamento UV demonstrou uma eficiência significativa na redução das concentrações dos compostos diclofenaco, carbamazepina e lidocaína do grupo dos fármacos estudados neste trabalho.

4.1.3.1 Diclofenaco

O composto diclofenaco na presença do tratamento UV apresentou uma redução significativa das concentrações das diferentes amostras filtradas e não filtradas. Nas amostras filtradas, foi possível observar uma remoção de 94% para a amostra com pH 4 de 92% para a amostra com pH 9 e de 85% para amostra com pH 7, no final de 5 minutos de tempo de contato.

As amostras não filtradas apresentaram uma redução de 90% para o pH 7, de 90% para amostra com pH 4 e de 67% para a amostra com pH 9. Observa-se que a diferença entre as amostras filtradas e não filtradas foi mais evidente entre a amostra com pH 9 filtrada e pH 9 não filtrada, com 27% de remoção a mais para a amostra filtrada. Para amostra com pH 7 filtrada a diferença observada foi muito pequena, apenas de 5% em relação a amostra não filtrada com pH 7, como mostram os gráficos 9 e 10.

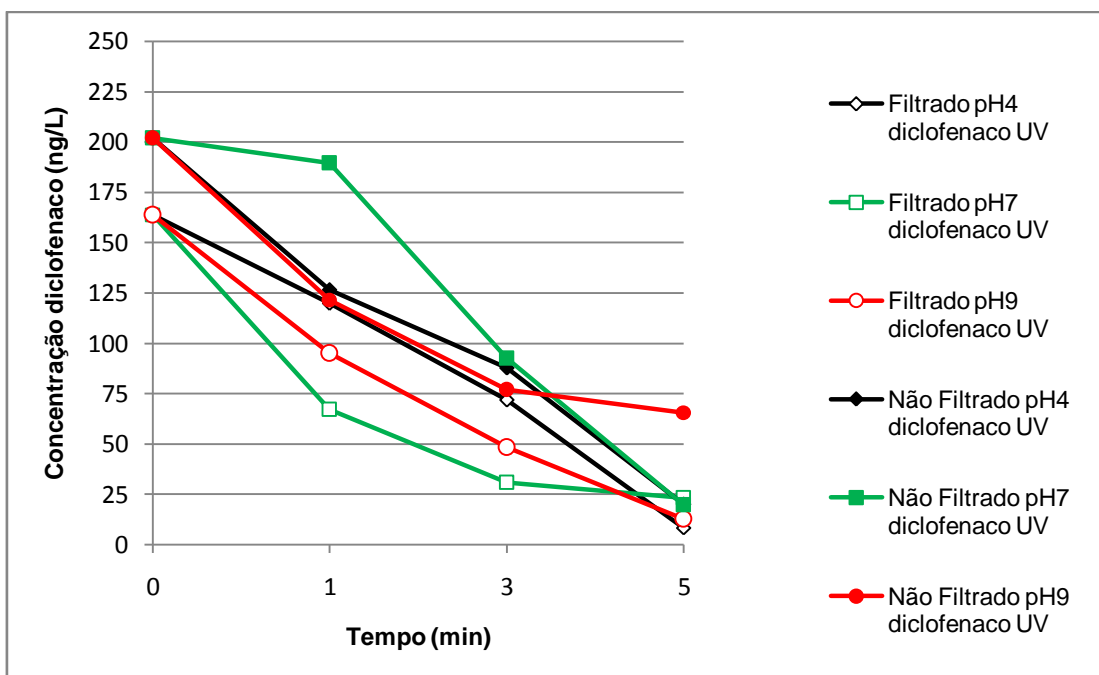


GRÁFICO 9 - CONCENTRAÇÃO DO DICLOFENACO COM O TRATAMENTO UV.

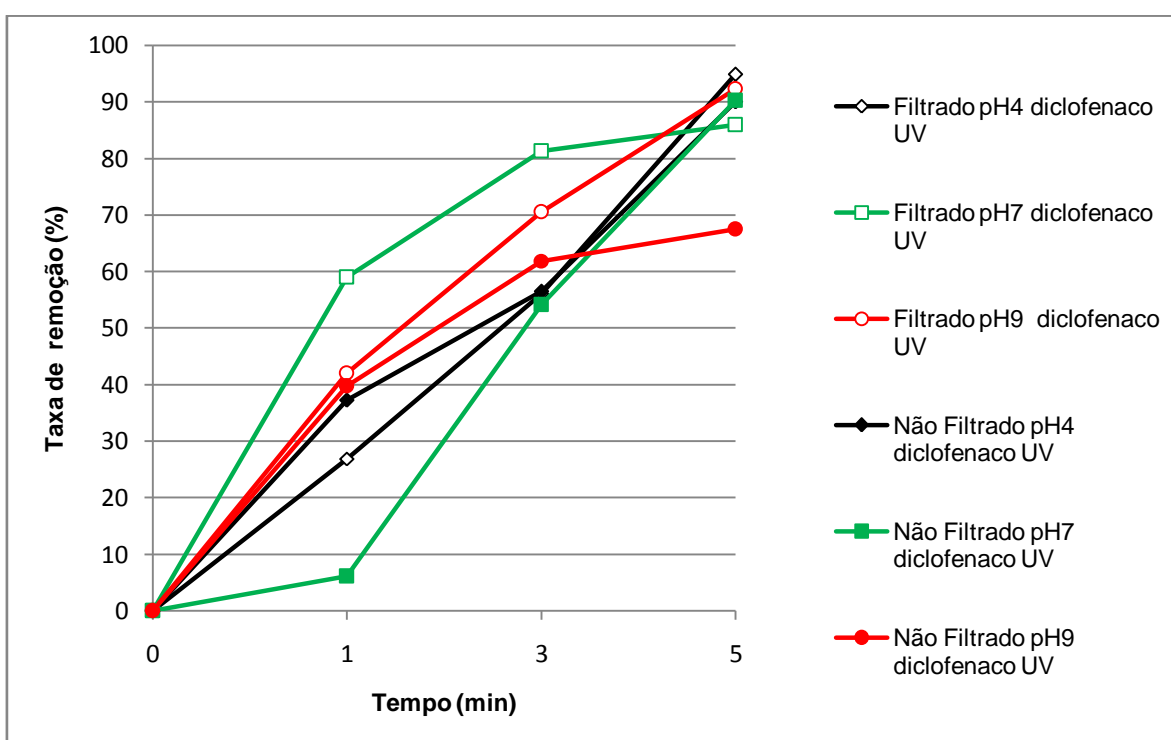


GRÁFICO 10 - TAXA DE REMOÇÃO DO DICLOFENACO COM O TRATAMENTO UV

Os valores observados nos gráficos 9 e 10 distinguem-se dos resultados encontrados pelos autores, GIRI *et al.* (2011), com um tempo de contato de 30 minutos, o qual obteve uma remoção de 96%, com um pH 5; KIM *et al.* (2008), com um tempo de tratamento de 15 minutos, averiguou uma degradação de 90%. E

ainda para um tempo de contato de 45 minutos KIM et al. (2009) obteve uma eficiência de 86 a 100% de degradação. PETROVA (2010) também verificou em um tempo de 10 minutos uma degradação de 82%. Assim nota-se que estes valores pesquisados na literatura foram obtidos com um maior tempo de contato, quando comparado com os resultados obtidos neste trabalho.

4.1.3.2 Carbamazepina

A concentração do fármaco carbamazepina apresentou uma redução durante o tempo de exposição com a radiação UV, nas diferentes amostras filtradas e não filtradas.

Nas amostras filtradas pH 4 apresentou redução na concentração, com 55%. Também foi possível verificar uma redução na concentração da amostra com pH 9, com 24%. Para esta substância as amostras não filtradas com pH 4 e pH 7 demonstraram uma maior redução em sua concentração, em relação as amostras filtradas. Para essas amostras, observou-se uma remoção de 60% para o pH 4 e de 24% para o pH 7, como mostram os gráficos 11 e 12.

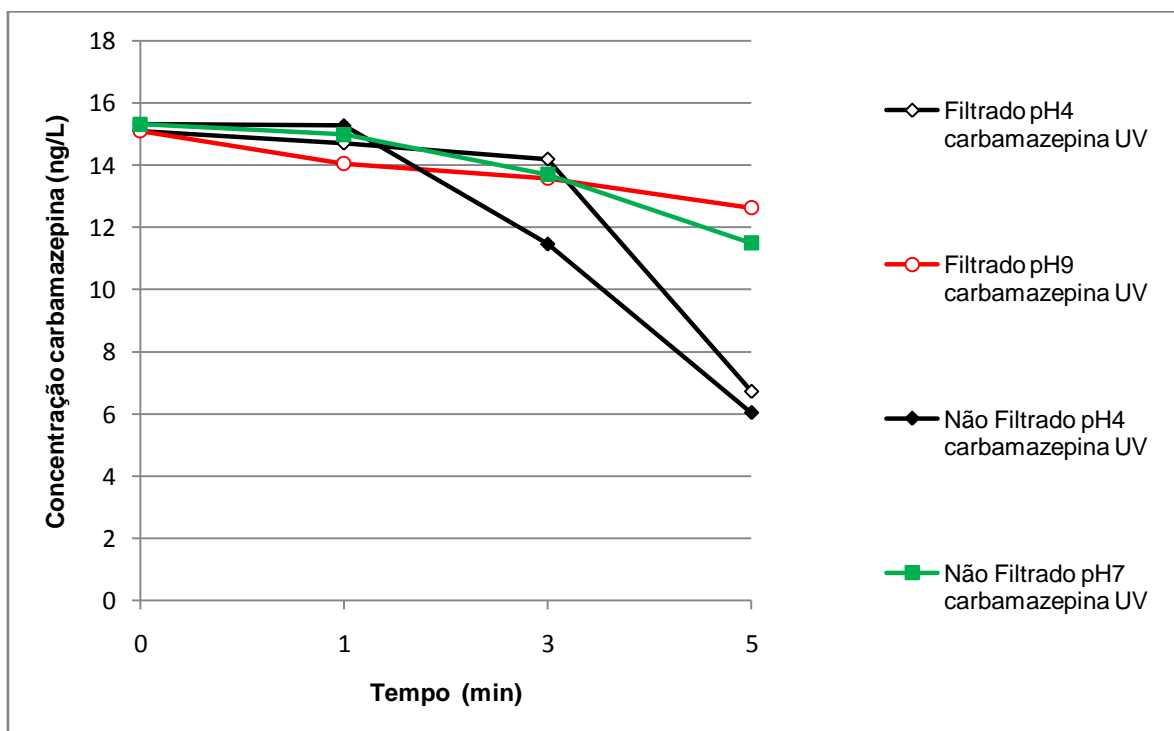


GRÁFICO 11 - CONCENTRAÇÃO DE CARBAMAZEPINA COM O TRATAMENTO UV

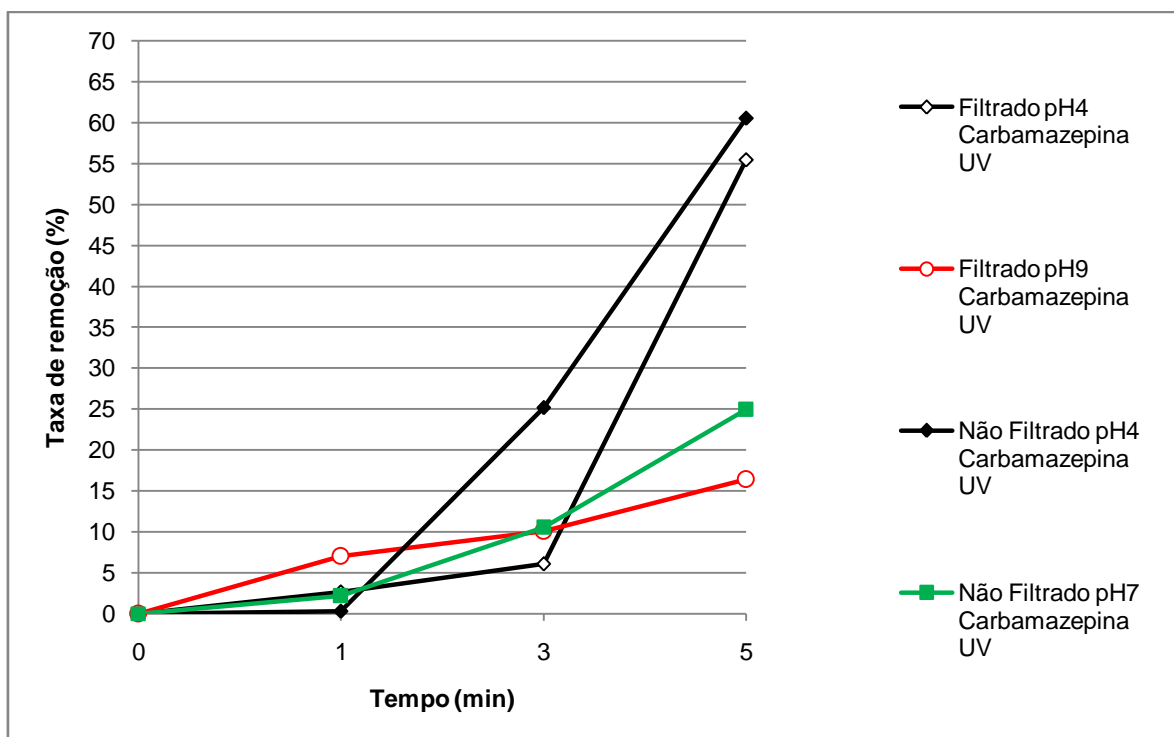


GRÁFICO 12 - TAXA DE REMOÇÃO DA CARBAMAZEPINA COM O TRATAMENTO UV

Esses resultados diferenciaram-se dos valores encontrados por KIM *et al.* (2009), quando observado o tempo de exposição do poluente como tratamento UV. Esse autor conseguiu uma degradação inferior a 50%, em um tempo de 15 minutos. Também ressalta que PETROVA (2010) obteve uma remoção de 13% com um tempo de contato de 10 minutos. Ainda, quando comparado esses valores obtidos com a carbamazepina com outro anticonvulsivo feitoína, os autores GIRI *et al.* (2011) e YUAN *et al.* (2009) verificaram um remoção de 98% em um tempo de contato de 30 minutos para o primeiro autor e de 87,75% com uma exposição de 15 minutos para o segundo autor.

4.1.3.3 Lidocaína

A concentração do anestésico lidocaína na presença da radiação UV apresentou uma redução significativa durante o tempo de exposição das amostras. As amostras filtradas evidenciaram uma degradação da concentração de 57%, na amostra com pH 4, de 57% para amostra com pH 9 e de 53% para a amostra com pH 7. No que se refere às concentrações das amostras não filtradas, o efeito do tratamento não indicou uma diferença significativa, quando comparado com os

resultados obtidos com as amostras filtradas, como mostram os gráficos 13 e 14. Nota-se que para este grupo de amostras, a concentração apresentou uma redução de 56% para a amostra com pH 9 e de 52% para a amostra com pH4 e a amostra com pH 7 obteve uma redução de 45%.

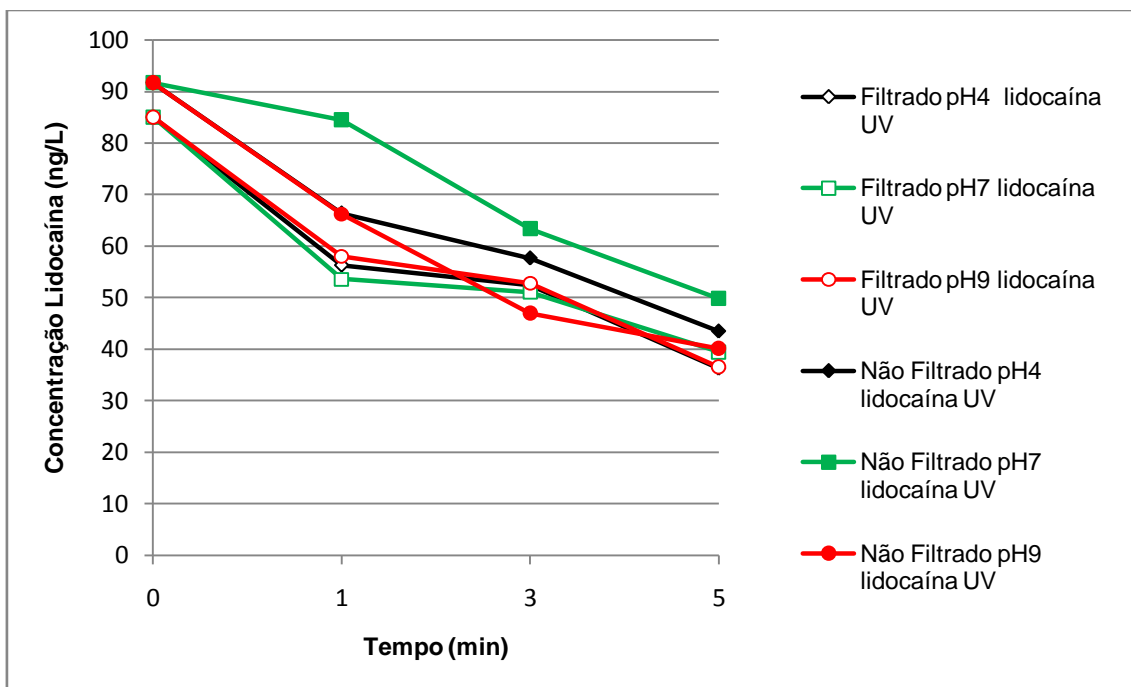


GRÁFICO 13 – CONCENTRAÇÃO DA LIDOCAÍNA COM O TRATAMENTO UV.

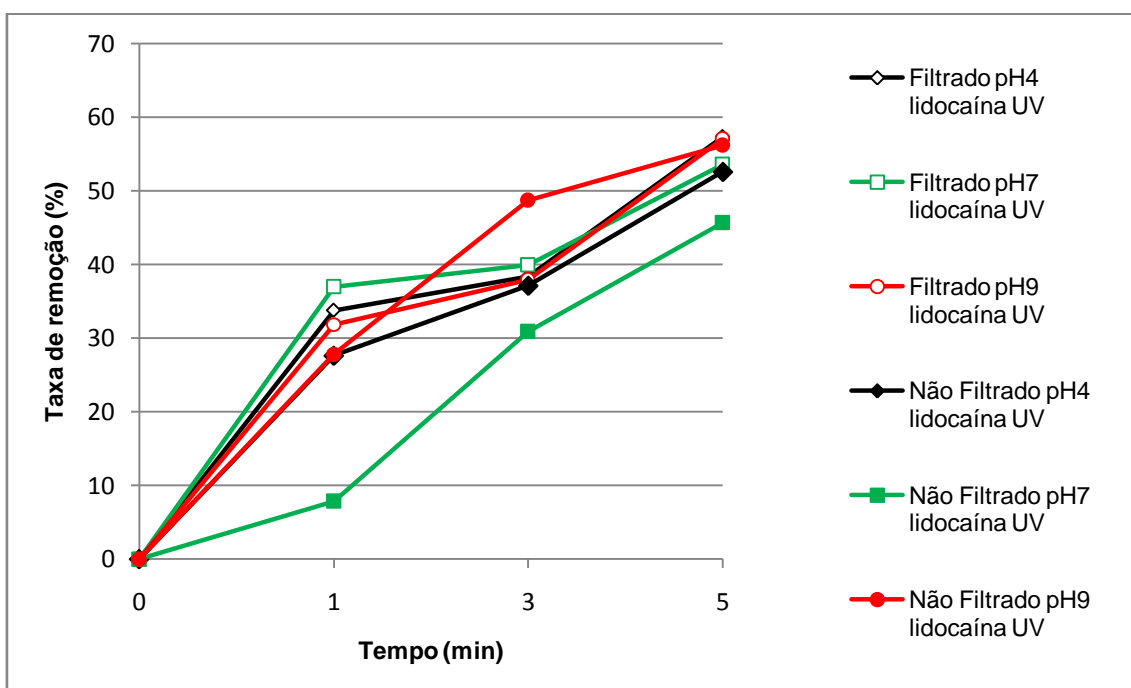


GRÁFICO 14 - TAXA DE REMOÇÃO DA LIDOCAÍNA COM O TRATAMENTO UV

Os resultados apresentados nos gráficos 13 e 14 distinguem-se dos valores observados por PETROVA (2010). Essa autora encontrou uma remoção de 21% em um tempo de contato de 10 minutos. Os valores também se diferenciam dos obtidos por YUAN et al. (2009), para o analgésico fenazona, com um tempo de contato de 15 minutos, em que apresentou uma remoção de 95,78%.

4.2 TRATAMENTOS UV/H₂O₂ E SUAS INFLUÊNCIAS NAS DEGRADAÇÕES DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

O tratamento UV/H₂O₂ apresentou uma influência significativa nos micropoluentes orgânicos, de acordo com as variáveis em que foram submetidos.

4.2.1 Produtos de higiene pessoal

Os produtos de higiene pessoal apresentaram uma degradação durante o tempo de contato o tratamento UV/H₂O₂. Os gráficos expostos neste trabalho indicam os resultados obtidos neste tratamento.

4.2.1.1 HHCB

As amostras de efluentes tratadas com o tratamento UV/H₂O₂ apresentaram uma redução significativa nas concentrações do HHCB, tanto no tratamento filtrado quanto para o não filtrado como o indicam os gráficos 15 e 16. As amostras filtradas demonstraram uma eficiência de 65% na amostra com pH 4 de 65%, na amostra com pH 7 e de 65% na amostra com pH 9. Esses valores não se diferenciam dos verificados na amostra não filtrada com pH 4, mas nota-se uma pequena diferença em relação a amostra não filtrada com pH 7.

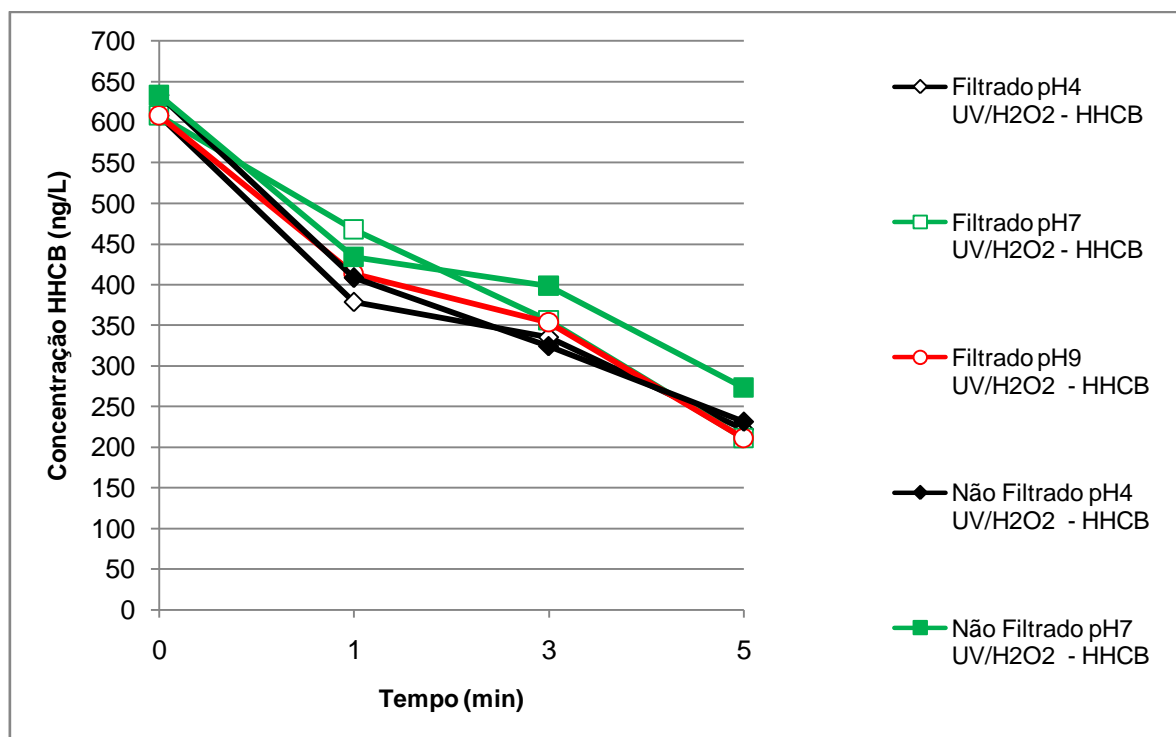


GRÁFICO 15 – CONCENTRAÇÃO DO HHCB COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

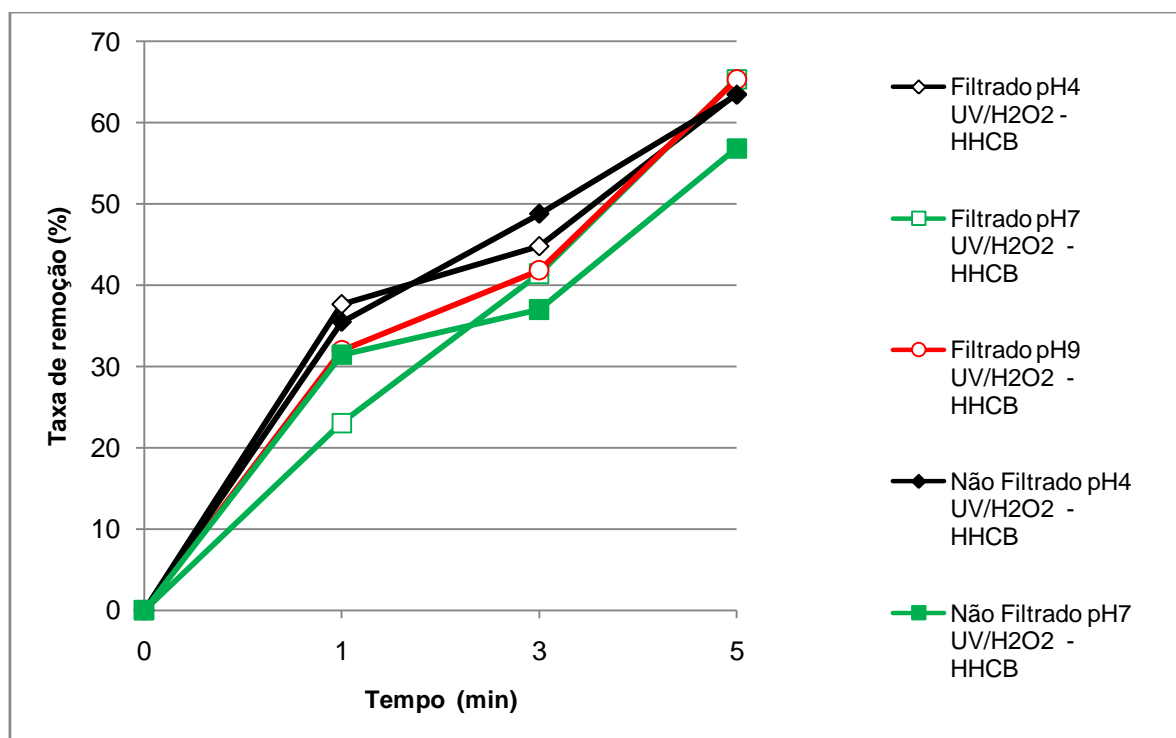


GRÁFICO 16 - TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

Os resultados obtidos em um tempo de 5 minutos diferenciam-se dos valores encontrados por PETROVA (2010), com um tempo de 10 minutos de contato conseguiu uma remoção de 72%.

4.2.1.2 HHCB – Lactona

O tratamento com UV/H₂O₂ exibiu uma eficiência na redução da concentração do HHCB-lactona, nas amostras filtradas com pH 7 e pH 4. Nessas amostras foi possível observar uma redução de 34% e de 25%. Para a amostra não filtrada com pH 4 pode-se verificar uma redução de 19% na concentração do HHCB – Lactona, como exibem os gráficos 17 e 18.

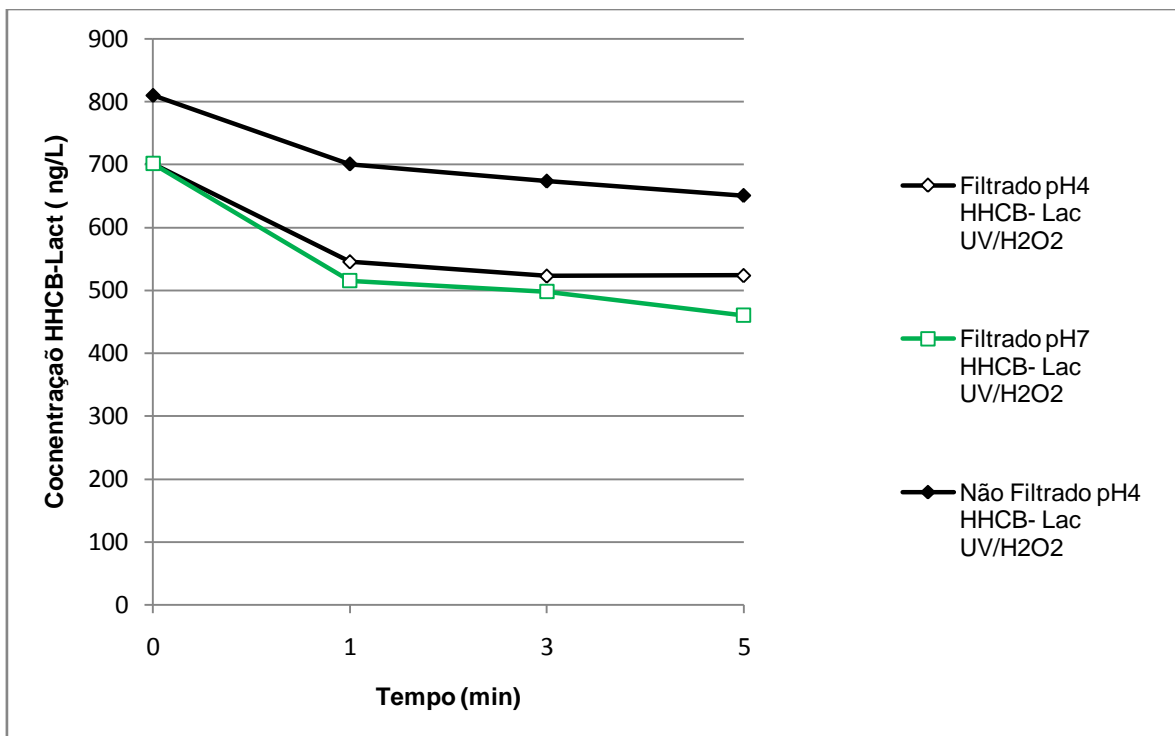


GRÁFICO 17 - CONCENTRAÇÃO DO HHCB – LACTONA COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

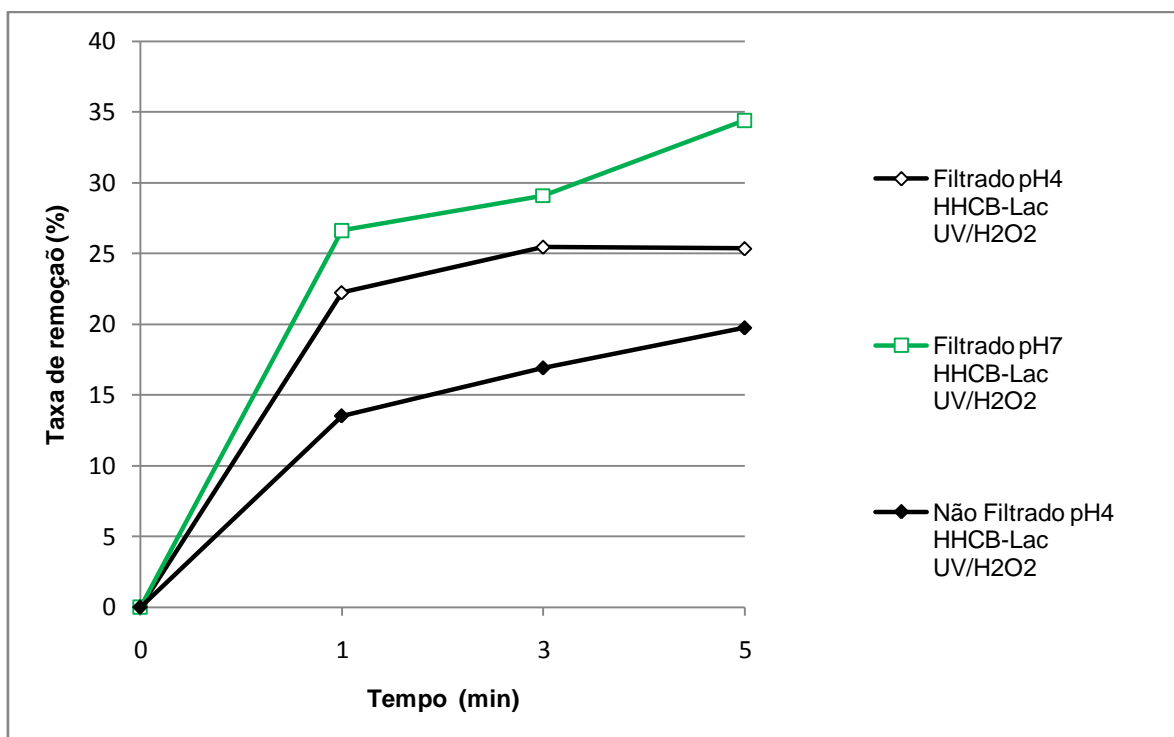


GRÁFICO 18 - TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB – LACTONA COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

Os valores encontrados nos gráficos 17 e 18, com um tempo de contato de 5 minutos, diferenciam-se do resultado obtido por PETROVA (2010). Essa autora verificou uma degradação de 36% de eficiência no final de 10 minutos de tratamento.

4.2.1.3 AHTN

O tratamento com UV/H₂O₂ mostrou uma eficiência na degradação da concentração do AHTN no decorrer do tempo de contato de 5 minutos. Essa degradação demonstrou-se mais eficiente nas amostras filtradas, do que os valores apresentados pelas amostras não filtradas. Para as amostras filtradas foi possível observar uma taxa de remoção de 65%, para o com pH 4 e de 60% para o pH 9 e de 57% para a amostra com pH 7. As amostras não filtradas evidenciaram uma remoção de 51% para o pH 4 e de 48% para a amostra com pH 7, como apresentam os gráficos 19 e 20.

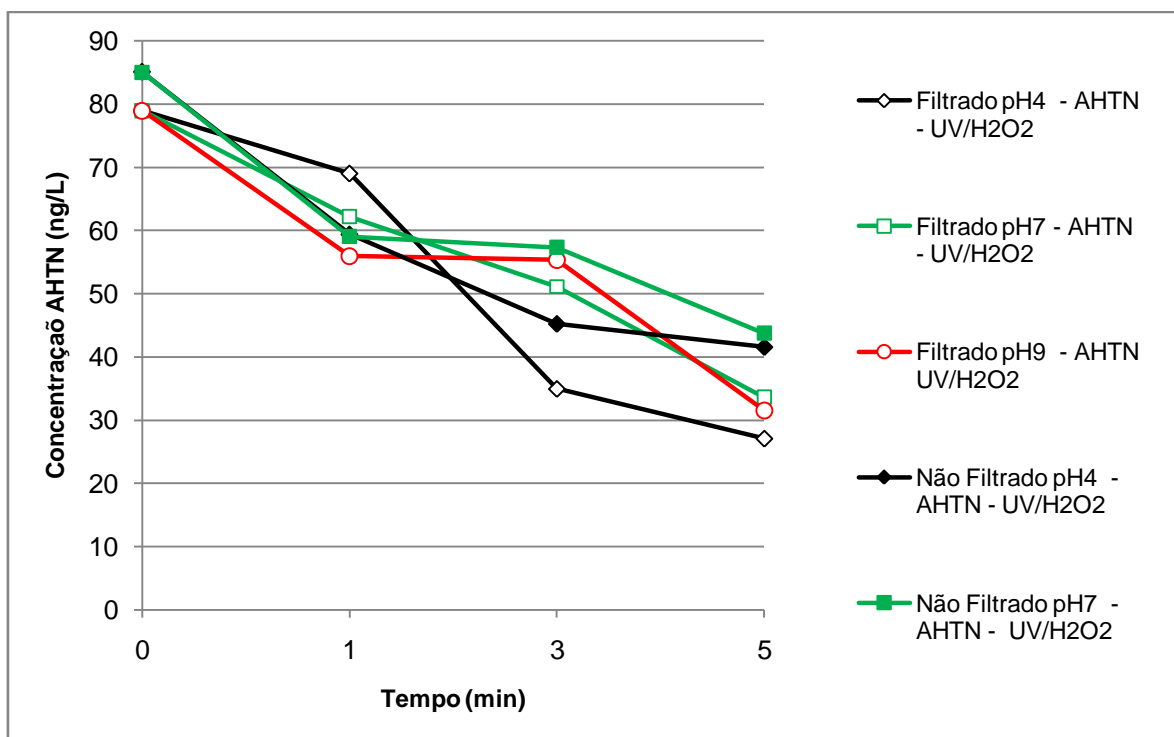


GRÁFICO 19 – CONCENTRAÇÃO DO AHTN COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

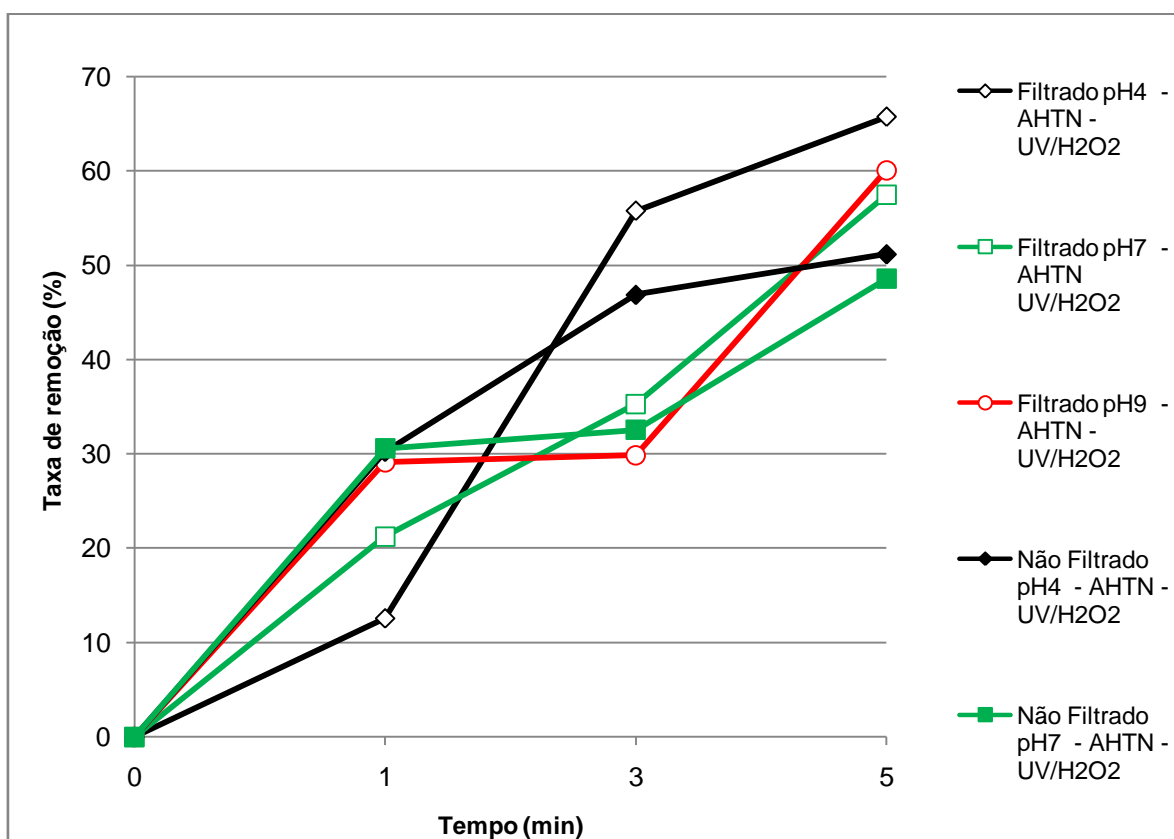


GRÁFICO 20 - TAXA DE REMOÇÃO DO AHTN COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

O tratamento UV/H₂O₂ demonstrou neste experimento uma redução mais significativa com um tempo de contato de 5 minutos, do que o verificado por

PETROVA (2010), com um tempo de 10 minutos de contato, a qual encontrou uma taxa de remoção de 67%.

4.2.2 Repelente

O repelente DEET indicou uma redução em sua concentração nas amostras de efluentes filtradas e não filtradas, diante do tratamento com UV/H₂O₂ sob as condições experimentais como tempo e pH.

4.2.2.1 DEET

Na presença do tratamento UV/H₂O₂, o poluente DEET exibiu uma redução em sua concentração nas diferentes amostras filtradas e não filtradas, como mostram os gráficos 21 e 22. Para as amostras filtradas, foi possível observar uma redução de 78% para o pH 4 de 73% para o pH 7 e de 71% para a amostra com pH 9. As amostras não filtradas apresentaram uma pequena diferença, em relação às amostras filtradas. Essas amostras indicaram uma taxa de remoção de 76% para o pH 4 de 72% para o pH 9 e de 66% para a amostra com pH 7.

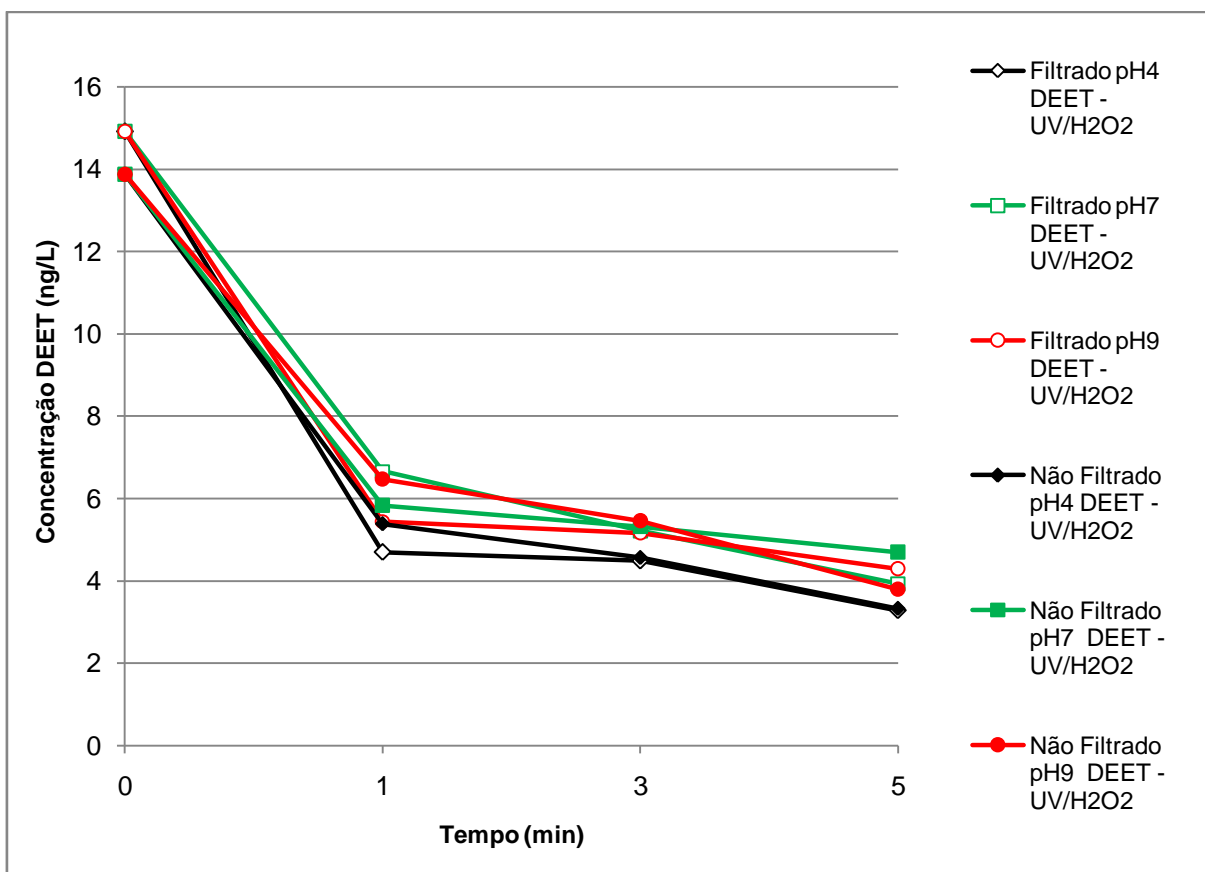


GRÁFICO 21 – CONCENTRAÇÃO DO DEET COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

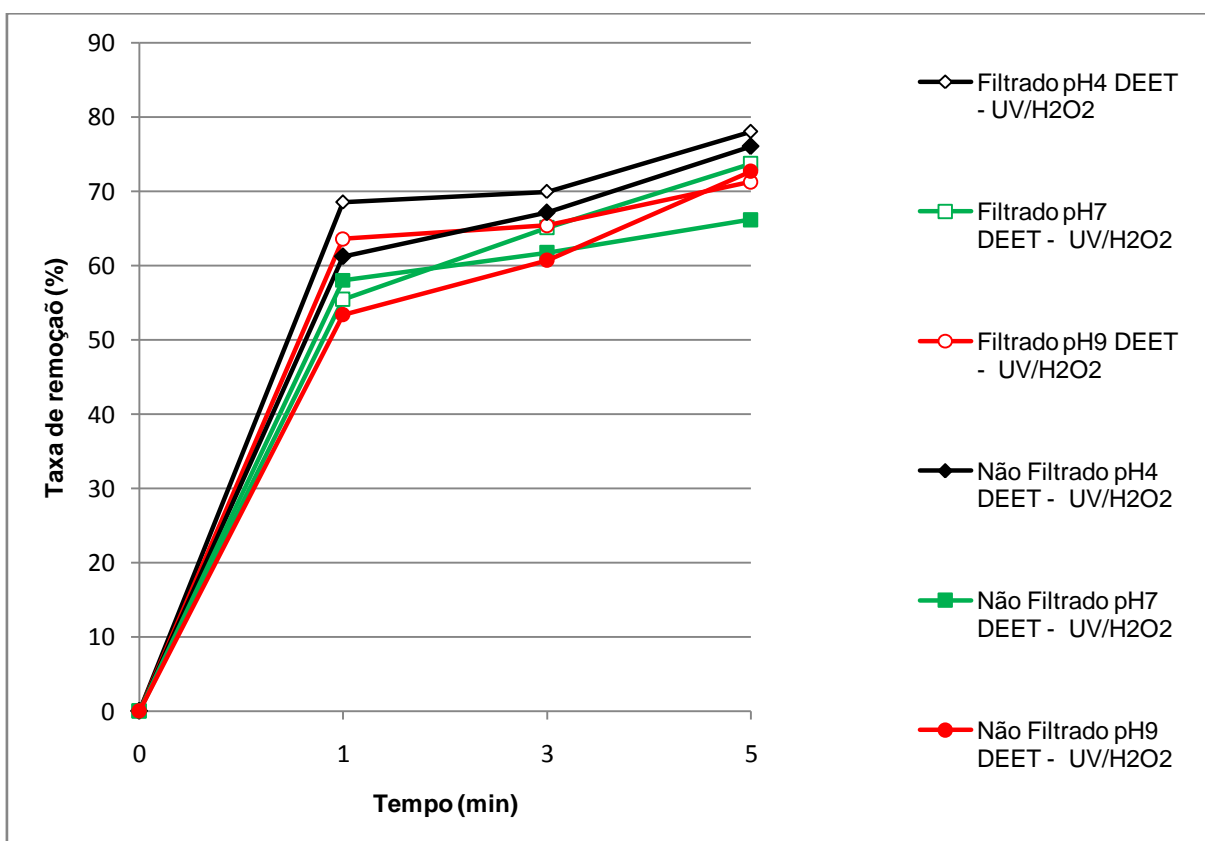


GRÁFICO 22 - TAXA DE REMOÇÃO DO DEET COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

Os resultados apresentados nos gráficos 21 e 22 diferenciam-se dos valores verificados por PETROVA (2010) com tempo de 10 minutos de tratamento, o qual encontrou uma eficiência de 52% de remoção. Mas os resultados obtidos neste tratamento foi inferior ao observado por KIM *et al.* (2009) com um tempo de contato de 5 minutos UV/H₂O₂, na presença do tratamento obteve 85% remoção do DEET.

4.2.3 Fármacos

Os resultados apresentados nos gráficos a seguir demonstram que o tratamento UV/H₂O₂ apresentou uma redução nas concentrações dos micropoluentes pertencentes ao grupo dos fármacos, quando submetido a diferentes tempo de exposição e diferentes pHs.

4.2.3.1 Diclofenaco

O tratamento com UV/H₂O₂ proporcionou uma redução da concentração do diclofenaco nas diferentes amostras filtradas e não filtradas, sendo que com esse último grupo de amostra obteve-se um melhor resultado, como exibem os gráficos 23 e 24. Assim as amostras não filtradas apresentaram uma redução muito significativa das concentrações, no decorrer do tempo de contato, com 87% para o pH 9, de 82% para o pH 7 e de 81% para a amostra com pH 4. As concentrações das amostras filtradas, também apresentaram uma redução significativa no final do tempo de 5 minutos de contato. Para a amostra com pH 7 foi possível observar uma redução de 86%, para a amostra com pH 4 um taxa de remoção de 81% e para a amostra com pH 9, constatou-se uma degradação de 77% de sua concentração.

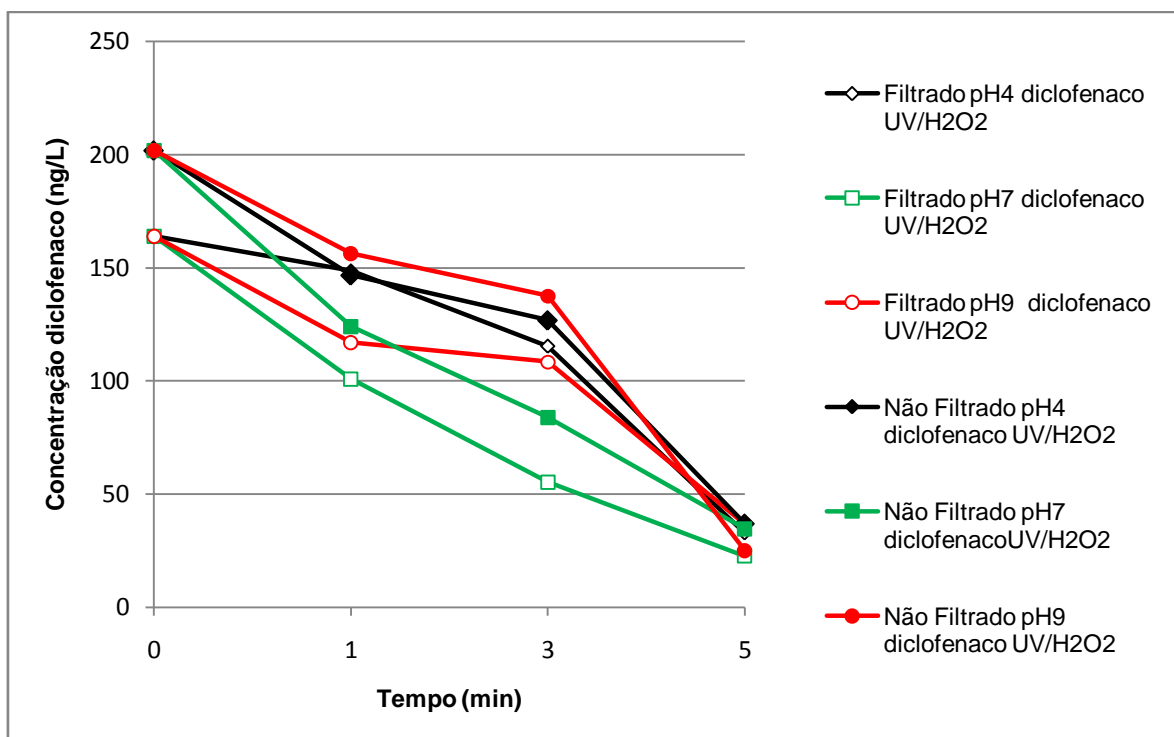


GRÁFICO 23 - CONCENTRAÇÃO DO DICLOFENACO COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

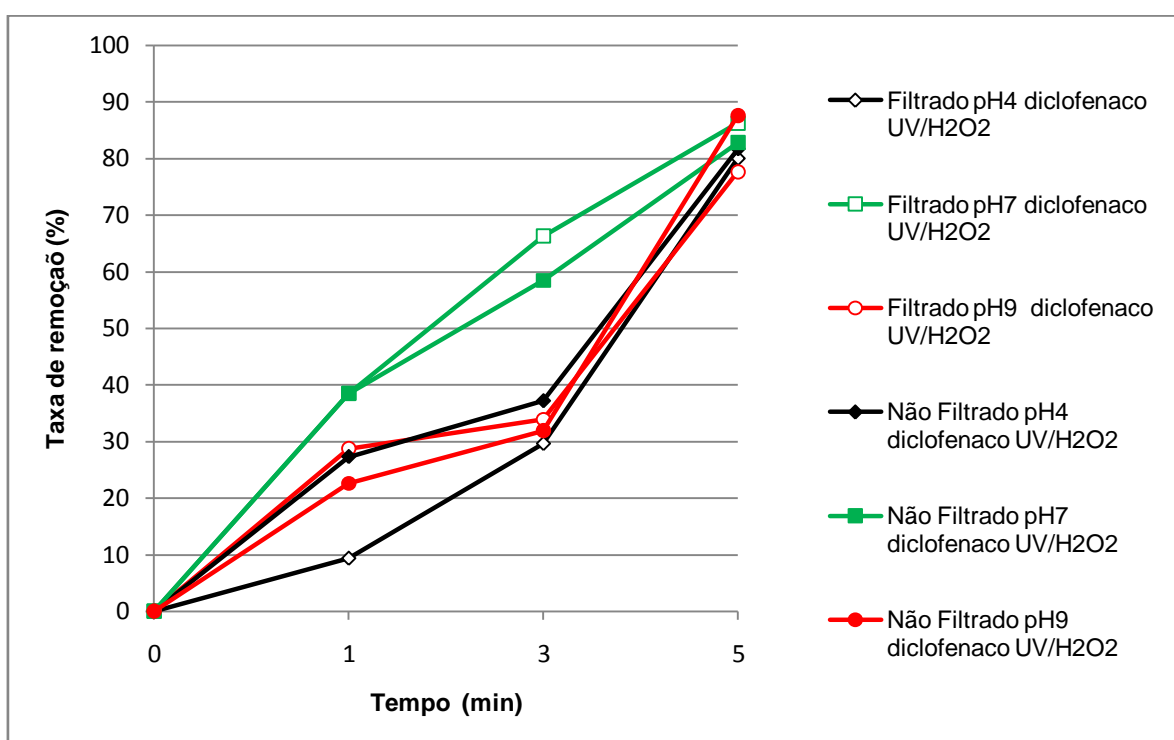


GRÁFICO 24 – TAXA DE REMOÇÃO DO DICLOFENACO COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂.

Esses valores obtidos em um tempo de contato de 5 minutos diferenciam-se dos valores encontrados, por KIM *et al.* (2009) obteve uma degradação de 90% em

um tempo de 5 minutos de tratamento. Nota-se uma pequena diferença, quando comparado os resultados obtidos por este autor com os resultados apresentados neste trabalho. Mas esses valores expostos nos gráficos 23 e 24 apresentam uma eficiência mais significativa, do que os resultados verificados por PETROVA (2010), com um tempo de contato de 10 minutos, o qual verificou uma remoção de 94%.

4.2.3.2 Carbamazepina

O fármaco carbamazepina demonstrou uma redução das concentrações nas diferentes amostras, filtradas e não filtradas, na presença do UV/H₂O₂ como mostram os gráficos 25 e 26. As amostras não filtradas apresentaram uma redução mais significativa em suas concentrações, quando comparado os resultados obtidos nas amostras filtradas, no final do tempo de contato de 5 minutos. Assim a amostra não filtrada com pH 4 apresentou uma degradação de 60%, para a amostra com pH 9 uma eficiência de 39% e para a amostra com pH 7 uma degradação de 31%. As amostras filtradas indicaram uma degradação de 39% para a com pH 7 e de 25% para a amostra com pH 9.

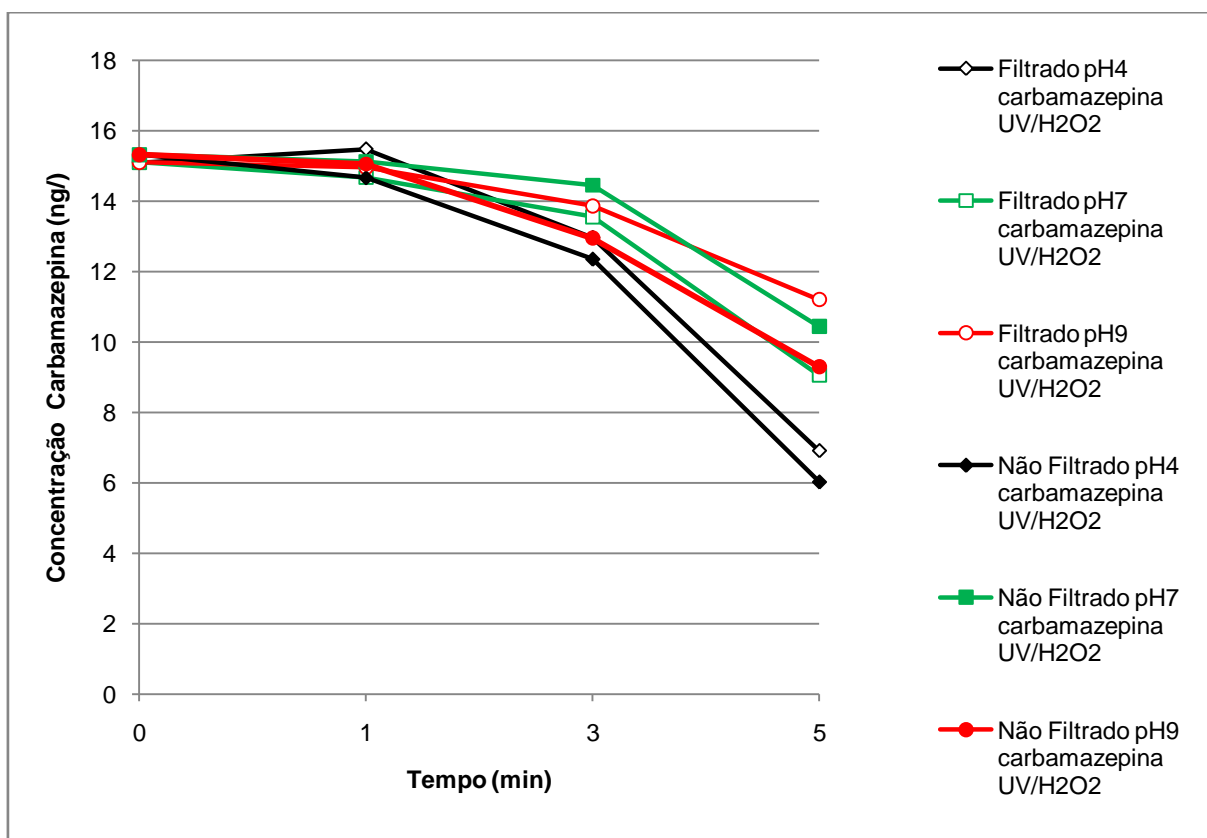


GRÁFICO 25 - CONCENTRAÇÃO DA CARBAMAZEPINA COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

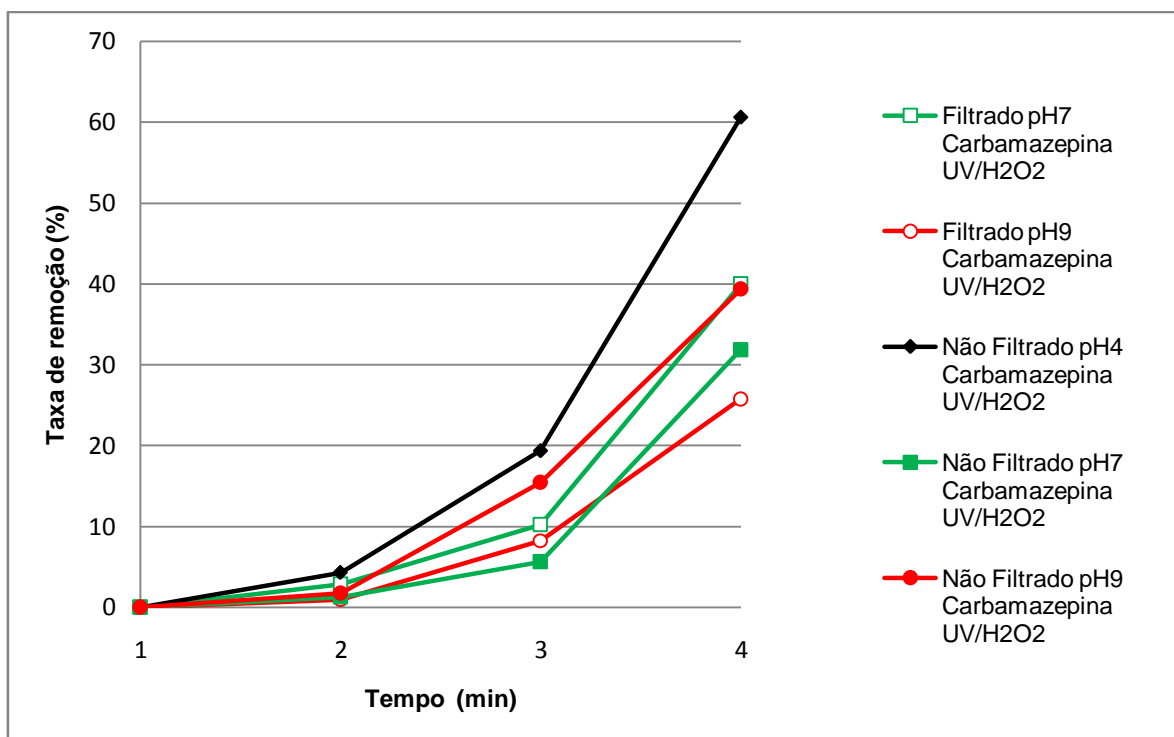


GRÁFICO 26 – TAXA DE REMOÇÃO DA CARBAMAZEPINA COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

Os resultados encontrados com o tempo máximo de contato de 5 minutos indicam uma diferença dos resultados encontrados por PETROVA (2010) com um tempo de 10 minutos, cuja degradação foi de 90%. Também difere dos valores alcançados por KIM *et al.* (2009), em um tempo de contato de 5 minutos, em que se observou uma remoção de 90%. Ainda os valores mostrados nos gráficos 25 e 26 diferenciam-se dos valores encontrados por ROSARIO-ORTIZ *et al.* (2010), em um tempo de contato de 20 minutos, o qual atingiu uma degradação de 74%.

4.2.3.3 Lidocaína

O analgésico lidocaína em contato com o tratamento UV/H₂O₂ apresentou uma redução em suas concentrações ao final do tempo de contato de 5 minutos, nas amostras filtradas e não filtradas, como mostram os gráficos 27 e 28. As amostras filtradas apresentaram uma taxa de remoção de 64% para o pH 4, de 57% para o pH 7 e de 55% para a amostra com pH 9. Para as amostras não filtradas, a taxa de degradação diante do tratamento foram de 53% para o pH 9, de 52% para o pH 4 e de 40% para a amostra com pH 7. Assim, observa-se que a diferença entre as

amostras filtradas e não filtradas foi muito pequena, como exibem os gráficos 27 e 28.

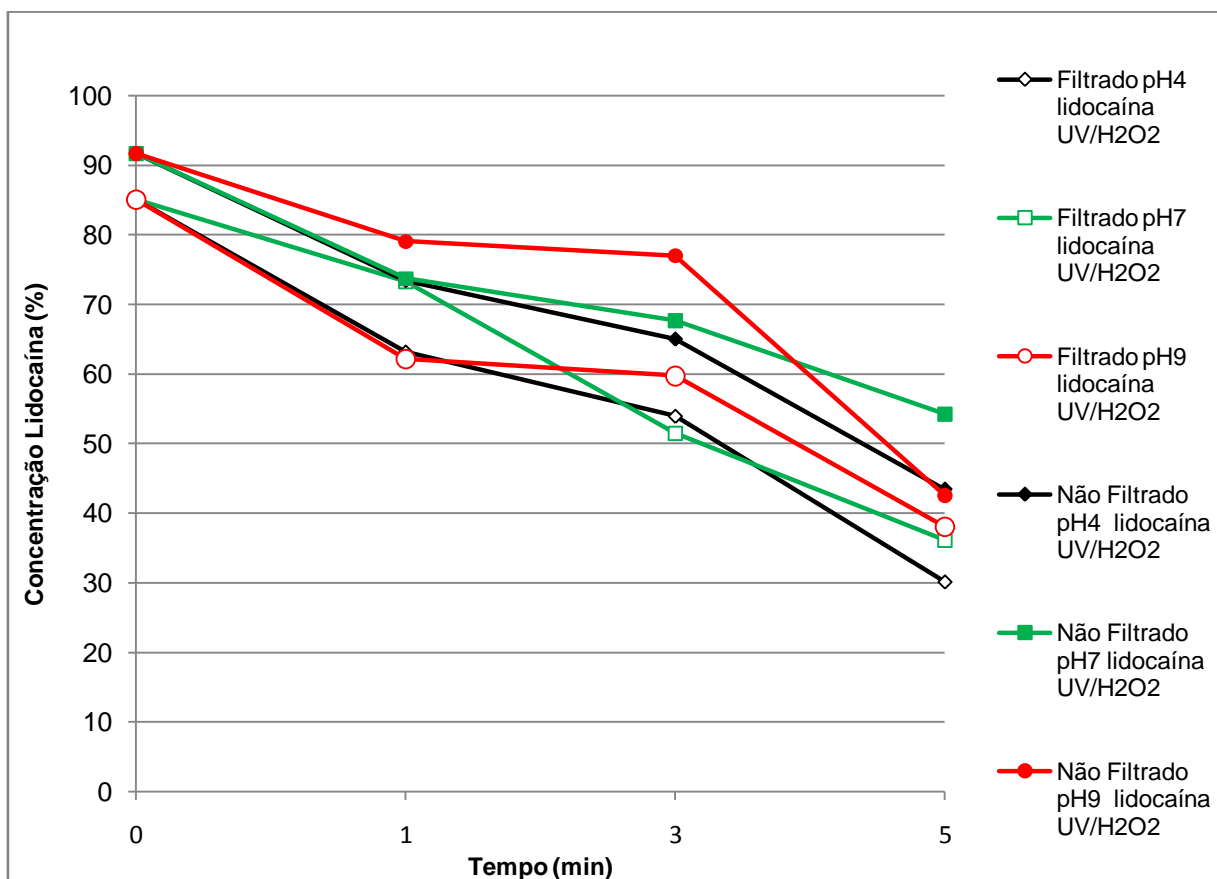


GRÁFICO 27 – CONCENTRAÇÃO DA LIDOCAÍNA COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

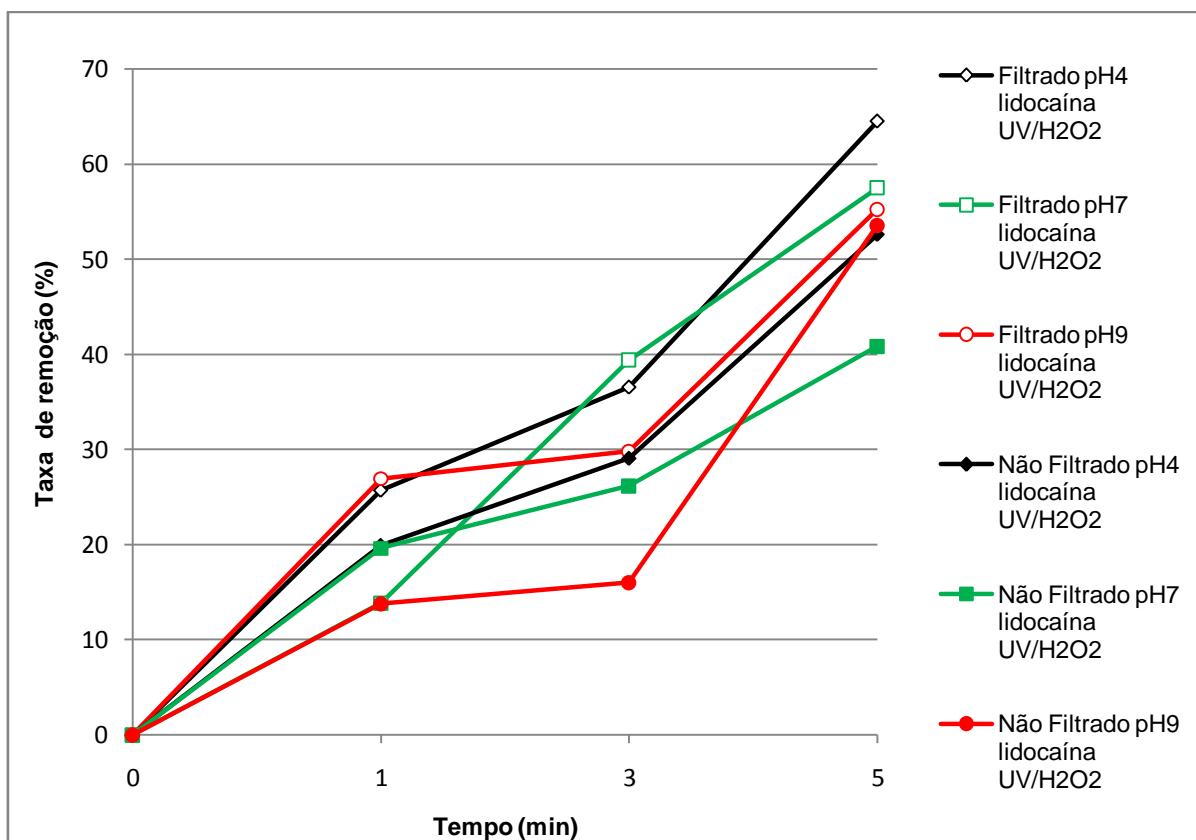


GRÁFICO 28 - TAXA DE REMOÇÃO DA LIDOCAÍNA COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂

Deste modo quando compara-se os valores apresentados nos gráficos 27 e 28, encontrados em um tempo de contato de 5 minutos de tratamento, com valores obtidos por outros autores, verifica-se uma diferença significativa. Como mostram os resultados avaliados por PETROVA (2010) em um tempo de 10 minutos, o qual obteve uma degradação de 50%. Alguns pesquisadores verificaram ação para outros fármacos como o antibiótico 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (MMTD), LOPEZ e colaboradores (2003) encontraram uma degradação de 90% em um tempo de 10 minutos de tratamento.

4.3 COMPARAÇÃO DO TRATAMENTO UV E COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂ NAS DEGRADAÇÕES DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

Os gráficos a seguir apresentam uma comparação da ação dos tratamentos UV e UV/H₂O₂ nos micropoluentes orgânicos, sob as diferentes condições experimentais de tempo e pH.

Os quadros 10 e 11 apresentam valores da taxa de remoção dos micropoluentes orgânicos obtidos com os tratamentos UV e UV/H₂O₂, sob as condições experimentais de tempo e pH.

Tempo	pH	Tipo	Taxa de Remoção HHCB	Taxa de Remoção AHTN	Taxa de Remoção DEET	Taxa de Remoção Carbamazepina	Taxa de Remoção HHCB-Lacton	Taxa de Remoção Diclofe	Taxa de Remoção Lidocaína
TRATAMENTO UV									
1	4	Filtrado	25,97	26,55	67,55	2,65	18,04	26,92	33,78
3	4	Filtrado	45,56	41,08	72,72	6,04	20,32	56,11	38,38
5	4	Filtrado	74,14	58,11	76,22	55,44	21,02	94,87	57,33
1	7	Filtrado	34,49	27,56	61,11	-0,14	34,52	59,01	37,00
3	7	Filtrado	39,73	38,96	65,03	4,90	25,81	81,28	39,92
5	7	Filtrado	53,74	50,66	69,90	26,33	26,03	85,92	53,57
1	9	Filtrado	15,90	19,04	63,20	7,02	15,01	42,02	31,82
3	9	Filtrado	36,86	34,08	64,98	10,07	18,36	70,50	37,95
5	9	Filtrado	55,65	46,91	70,61	16,40	18,96	92,26	57,05
1	4	Não filtrado	15,84	16,09	60,52	0,29	13,91	37,28	27,61
3	4	Não filtrado	28,39	22,49	70,26	25,16	2,17	56,54	37,11
5	4	Não filtrado	53,15	43,71	72,36	60,54	-4,87	90,03	52,57
1	7	Não filtrado	-1,25	20,30	53,45	2,18	-0,46	6,13	7,87
3	7	Não filtrado	15,78	39,51	64,43	10,55	1,93	54,11	30,88
5	7	Não filtrado	48,63	56,72	69,80	24,93	19,69	90,20	45,67
1	9	Não filtrado	13,38	35,14	63,89	0,35	14,86	39,73	27,81
3	9	Não filtrado	42,94	34,07	67,14	25,22	10,80	61,89	48,73
5	9	Não filtrado	9,08	-9,51	67,92	29,37	-4,26	67,47	56,18
Branco		Não filtrado	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Branco		Filtrado	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

QUADRO 10– VALORES DA TAXA DE REMOÇÃO DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS SOB AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TEMPO E pH NO TRATAMENTO UV.

FONTE: O autor (2011)

Tempo	pH	Tipo	Taxa de Remoção HHCB	Taxa de Remoção AHTN	Taxa de Remoção DEET	Taxa de Remoção Carbamazepina	Taxa de Remoção HHCB-Lactona	Taxa de Remoção Diclofenaco	Taxa de Remoção Lidocaína
TRATAMNENTO UV/H ₂ O ₂									
1	4	Filtrado	37,66	12,57	68,52	-2,51	22,23	9,36	25,74
3	4	Filtrado	44,81	55,76	69,93	14,14	25,45	29,64	36,58
5	4	Filtrado	63,53	65,73	78,02	54,18	25,34	80,01	64,53
1	7	Filtrado	23,05	21,24	55,41	2,83	26,62	38,50	13,88
3	7	Filtrado	41,43	35,28	65,09	10,24	29,09	66,32	39,42
5	7	Filtrado	65,36	57,45	73,72	39,99	34,41	86,27	57,51
1	9	Filtrado	31,98	29,09	63,59	0,96	33,22	28,73	26,95
3	9	Filtrado	41,81	29,86	65,42	8,21	31,38	33,92	29,78
5	9	Filtrado	65,30	60,03	71,26	25,78	42,11	77,69	55,25
1	4	Não filtrado	35,48	30,21	61,19	4,29	13,52	27,32	19,91
3	4	Não filtrado	48,79	46,85	67,11	19,36	16,91	37,18	29,07
5	4	Não filtrado	63,42	51,15	76,01	60,63	19,74	81,68	52,59
1	7	Não filtrado	31,44	30,55	58,01	1,28	16,95	38,53	19,62
3	7	Não filtrado	37,01	32,54	61,73	5,65	14,18	58,45	26,20
5	7	Não filtrado	56,83	48,54	66,17	31,85	24,61	82,83	40,85
1	9	Não filtrado	23,85	22,69	53,39	1,72	8,76	22,58	13,80
3	9	Não filtrado	22,37	8,42	60,70	15,47	-6,36	31,90	16,01
5	9	Não filtrado	61,62	57,65	72,69	39,35	27,43	87,63	53,58
Branco		Não filtrado	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Branco		Filtrado	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

QUADRO 11 – VALORES DA TAXA DE REMOÇÃO DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS SOB AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TEMPO E pH NA PRESENÇA DO TRATAMENTO UV/H₂O₂.

FONTE: O autor (2011)

4.3.1 Produtos de higiene pessoal

Os produtos de higiene pessoal apresentaram uma resposta de degradação, quando submetidos à ação dos tratamentos UV e UV/H₂O₂.

4.3.1.1 HHCB

Diante dos resultados apresentados pelo HHCB, pode-se verificar de acordo com os dados do gráfico 29 que o tratamento que apresentou uma resposta mais eficiente foi o tratamento UV, com amostras filtradas, de pH 4, com um tempo de contato de 5 minutos. Também é possível perceber que o tratamento UV/H₂O₂ apresentou uma eficiência de 65% e 65% nas amostras filtradas com pH 7 e pH 9.

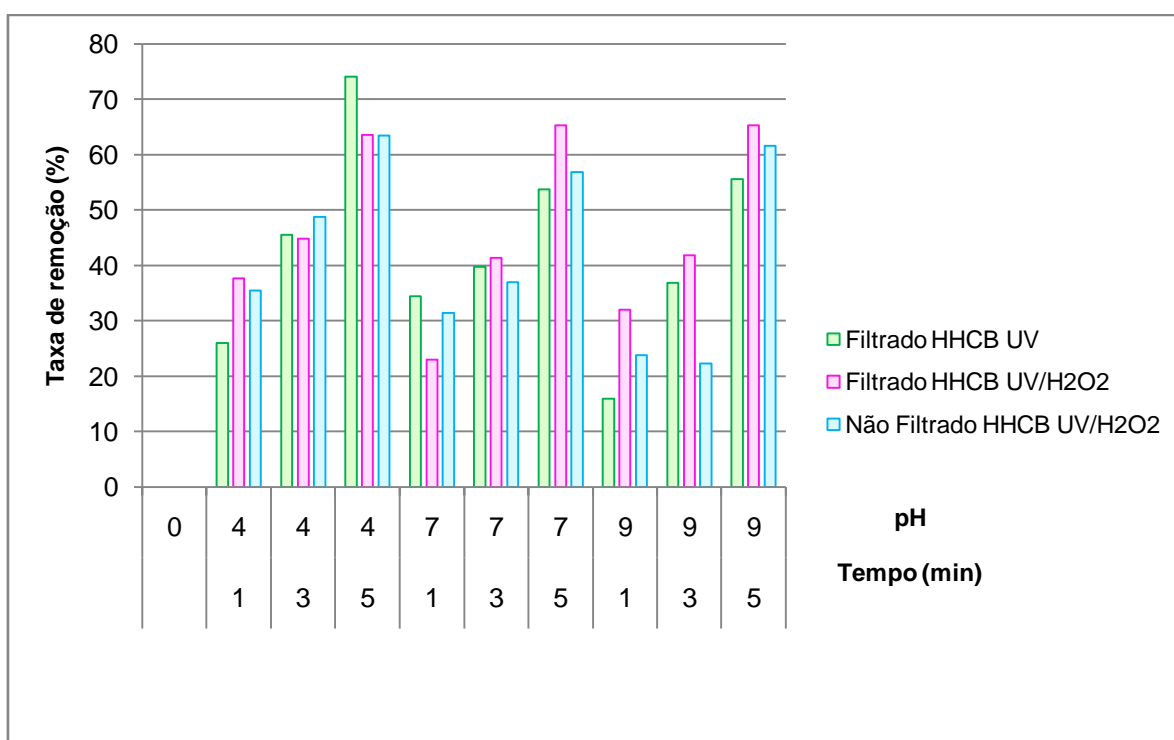


GRÁFICO 29 - COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H₂O₂

Os resultados apresentados no gráfico 29 indicam que o tratamento UV obteve um melhor resultado na degradação do que HHCB.

4.3.1.2 HHCB – Lactona

O micropoluentes orgânico HHCB – lactona apresentou uma resposta de degradação mais significativa, de 42%, diante do tratamento UV/H₂O₂, com amostras filtradas, com pH 9 no final de 5 minutos de contato. Também foi possível observar uma resposta de degradação de 34% de eficiência, nas amostras filtradas com um tempo de 1 minuto na presença do tratamento UV, como mostra o gráfico 30 abaixo.

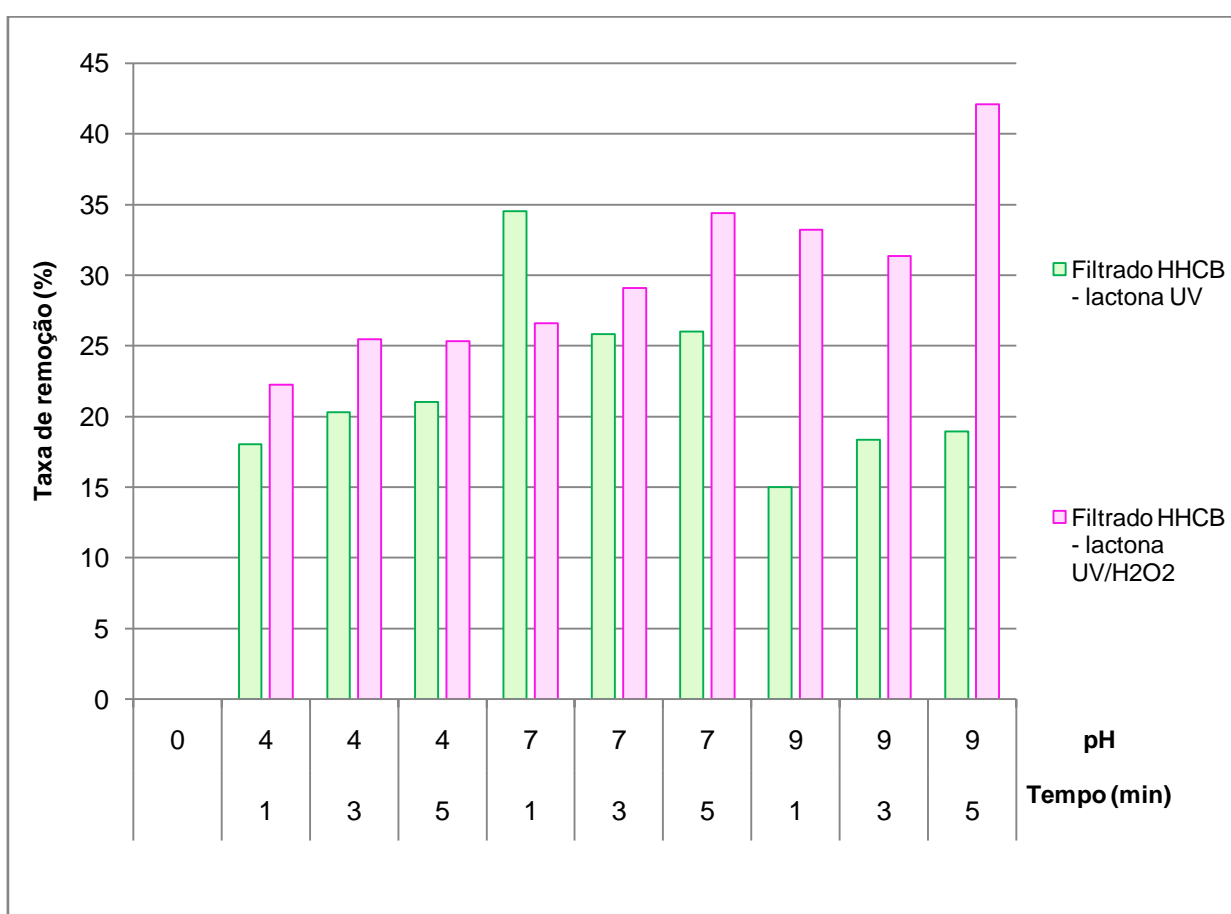


GRÁFICO 30 – COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO HHCB-LACTONA ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H₂O₂

De acordo com os valores apresentados no gráfico 30, observa-se que o tratamento que obteve uma melhor resposta na remoção do HHCB – lactona foi o tratamento UV/H₂O₂.

4.3.1.3 AHTN

O composto AHTN apresentou uma resposta de degradação de 65% nas amostras filtradas com pH 4 no final de 5 minutos de exposição com o tratamento UV/H₂O₂. Também, observa-se no gráfico 31 que o micropoluentes AHTN, presente nas amostras não filtradas com pH 7, apresentou uma degradação de 56% na presença do tratamento UV, no final do tempo de contato de 5 minutos.

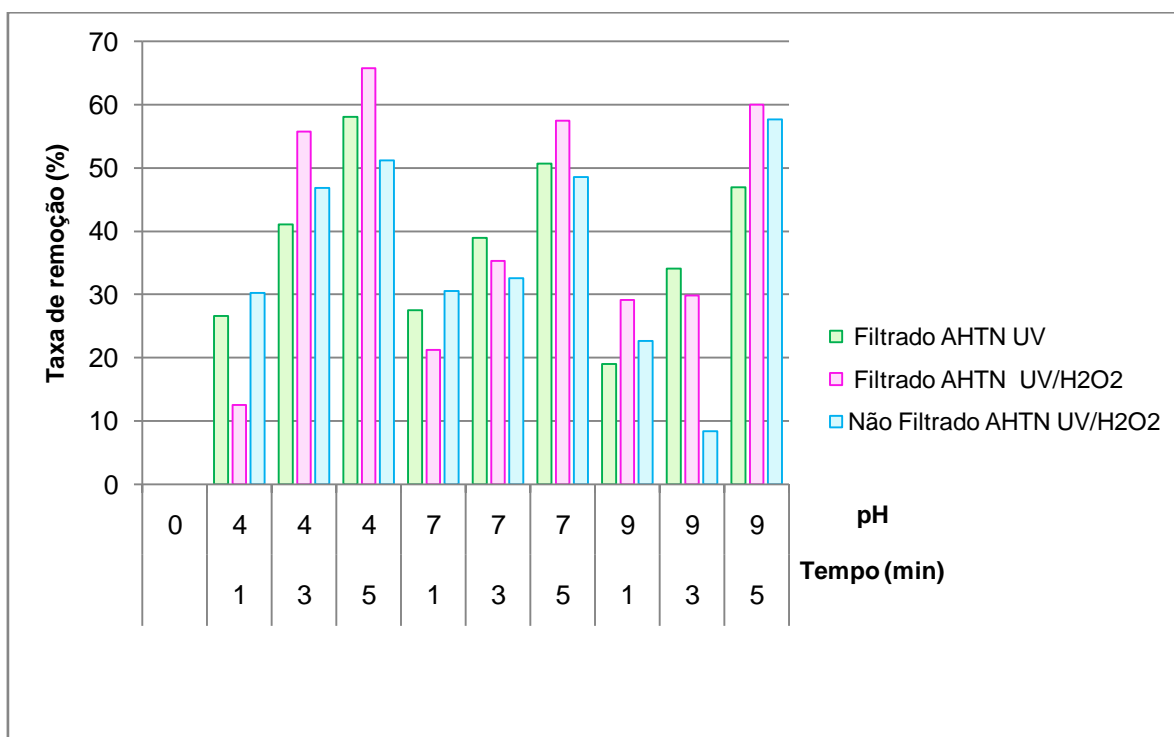


GRÁFICO 31 – COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO AHTN ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H₂O₂

De acordo com os valores apresentados no gráfico 31, entende-se que o tratamento que obteve uma melhor resposta na degradação do AHTN, foi o UV/H₂O₂.

4.3.2 Repelente

O repelente DEET apresentou uma resposta de degradação nos dois tratamentos utilizados nesse trabalho, o UV e o UV/H₂O₂.

4.3.2.1 DEET

De acordo com os resultados apresentados no gráfico 32, observa-se que o tratamento UV/H₂O₂ mostrou valores mais eficientes na taxa de remoção do DEET, tanto nas amostras filtradas quanto nas amostras não filtradas.

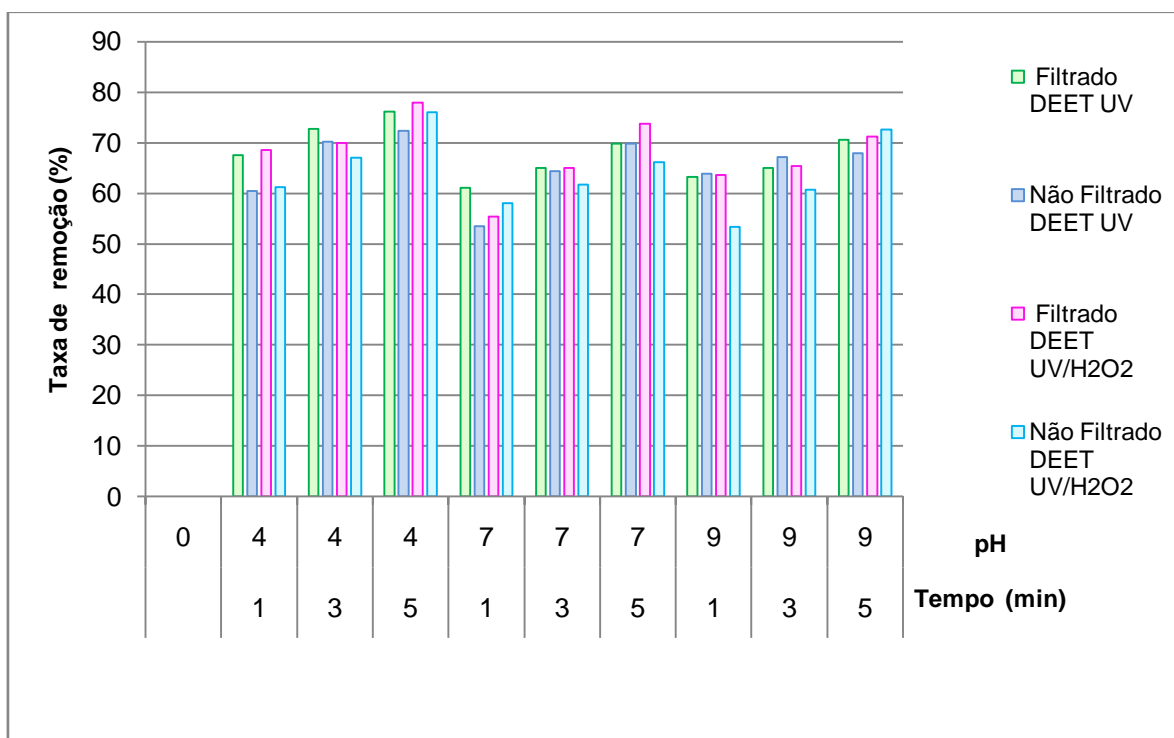


GRÁFICO 32 – COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO DEET ENTRE DOS TRATAMENTOS UV E UV/H₂O₂

O resultado apresentado no gráfico 32 indica que o tratamento UV/H₂O₂ obteve uma eficiência de 78% nas amostras filtradas com pH 4, com o tempo de contato de 5 minutos. Também, pode-se observar que o tratamento UV, nas amostras filtradas com pH 4, apresentou uma taxa de remoção no final de 5 minutos de tratamento.

4.3.3 Fármacos

Os gráficos apresentados nos textos a seguir apresentam uma comparação na taxa de degradação dos fármacos diclofenaco, carbamazepina e lidocaína, sob a ação dos tratamentos UV e UV/H₂O₂. Também será observado a influência das condições experimentais como o tempo de contato e o pH de cada amostra.

4.3.3.1 Diclofenaco

Por meio da análise realizada no gráfico 33 é possível constatar que o tratamento UV obteve melhores resultados do que o tratamento UV/H₂O₂, na degradação do diclofenaco, nas amostras de efluente filtradas e não filtradas. Também foi possível observar que a degradação desta substância ocorre ao longo do tempo de exposição nos diferentes tratamentos.

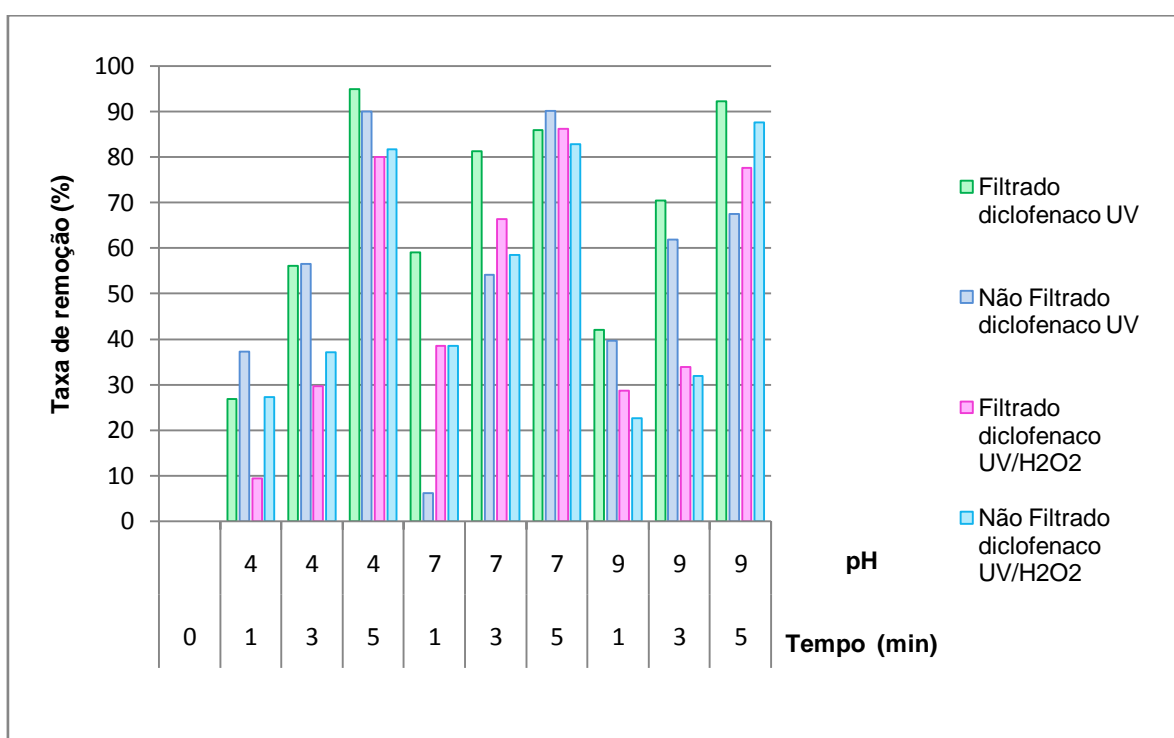


GRÁFICO 33 – COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DO DICLOFENACO ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H₂O₂.

Os resultados de degradação apresentados no gráfico 33, diante do tratamento UV foram de 94% de remoção na amostra filtrada com o pH 4, no final do tempo de contato de 5 minutos. Também é possível observar que as amostras não filtradas com pH 7 e pH 9 demonstraram uma eficiência de 90% e de 90%, no final do tempo de contato de 5 minutos.

4.3.3.2 Carbamazepina

O fármaco carbamazepina apresentou uma resposta de degradação nas amostras não filtradas com pH 4, semelhante nos dois tratamentos UV e UV/H₂O₂, como mostra o gráfico 34.

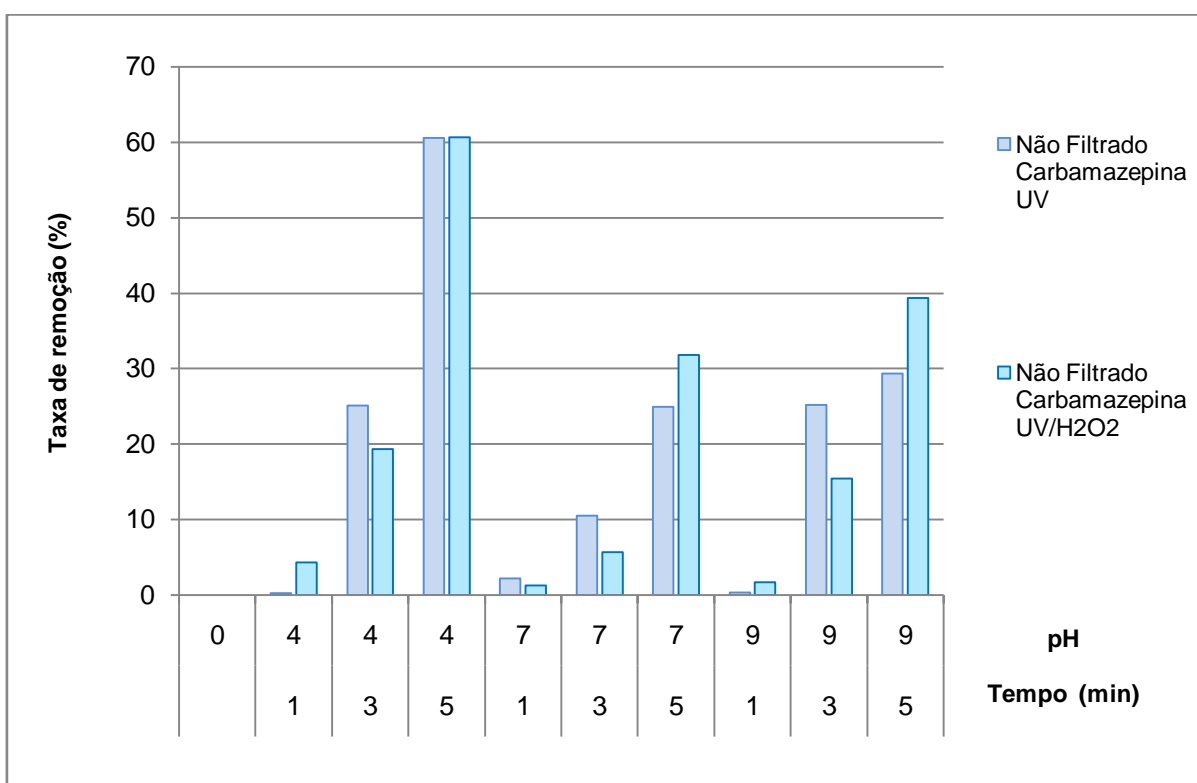


GRÁFICO 34 – COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DA CARBAMAZEPINA ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H₂O₂

O gráfico 34 apresenta uma taxa de remoção da carbamazepina, semelhante nos dois tratamentos, nas amostras não filtradas. Os valores verificados foram de 60,63%, para as amostras não filtradas com pH 4 do tratamento UV/H₂O₂ e de 60,54% nas amostras não filtradas com pH 4 do tratamento UV.

4.3.3.3 Lidocaína

O analgésico lidocaína demonstrou uma resposta de degradação, mais eficiente no tratamento UV/H₂O₂ nas amostras filtradas com pH 4, no final do tempo de contato de 5 minutos.

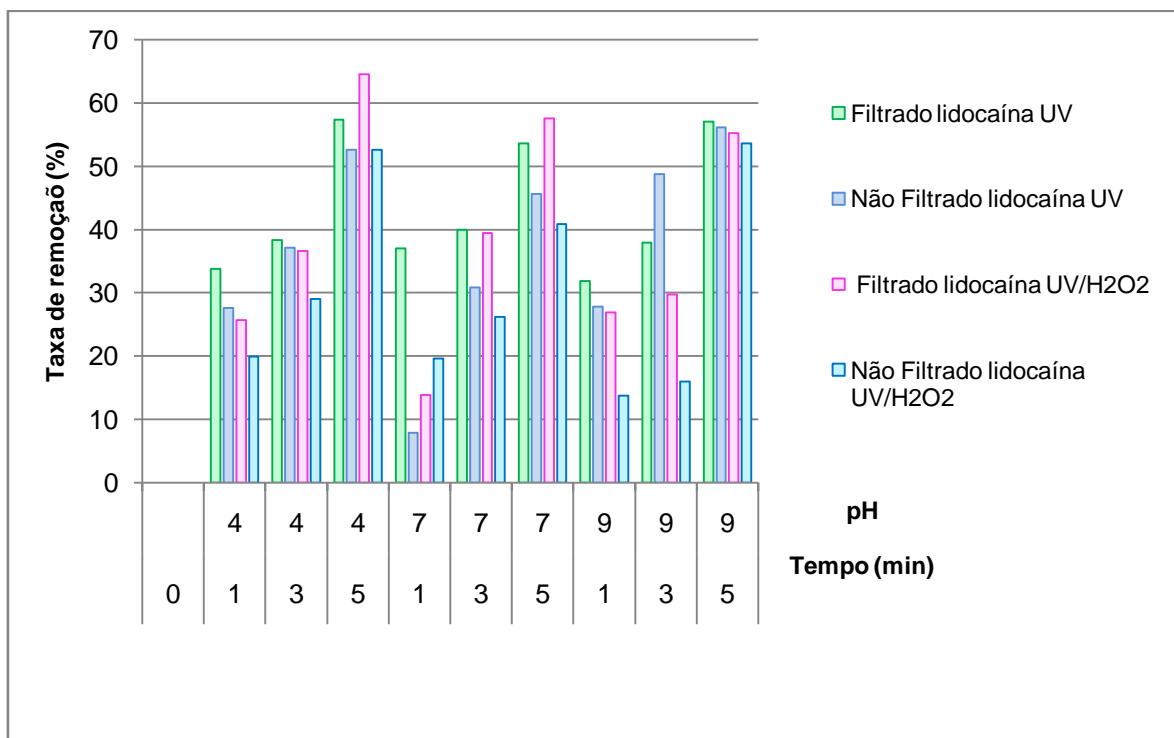


GRÁFICO 35 – COMPARAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DA LIDOCAÍNA ENTRE OS TRATAMENTOS UV E UV/H₂O₂

Assim sendo observa-se a partir dados expostos no gráfico 35 que o tratamento UV/H₂O₂ mostrou uma eficiência de 64,53% na degradação da lidocaína. Também é possível observar que o tratamento UV, nas amostras não filtradas com pH 9, apresentou uma resposta de degradação de 56,18% de eficiência, no final do tempo de contato de 5 minutos.

5 CONCLUSÃO

A degradação dos micropoluentes orgânicos em efluente doméstico é um dos grandes desafios para os gestores das estações de tratamentos domésticos. Assim pode-se verificar neste trabalho, que os micropoluentes orgânicos como os produtos de higiene pessoal o, HHCB, HHCB-lactona e AHTN, o repelente DEET e os fármacos diclofenaco, carbamazepina e a lidocaína apresentaram uma resposta de degradação, quando submetidos aos tratamentos UV e UV/H₂O₂.

Ainda pode-se verificar na literatura que esses micropoluentes possuem efeitos ecotoxicológicos nos seres vivos alterando seu ciclo de vida, além de provocarem efeitos neurotóxicos e carcinogênicos.

Também foram verificados nas legislações ambientais da Alemanha e do Brasil os limites para atingir os padrões de lançamento desses micropoluentes orgânicos existentes nos efluentes domésticos destes dois países. Mas não consta nessas legislações ambientais vigentes, um limite específico para essa classe de micropoluentes orgânicos nos efluentes domésticos, para que possam ser lançados nos corpos hídricos. As legislações ambientais apresentam limites, como por exemplo, para poluentes como os orgânicos persistentes, as dioxinas e furanos e também para DBO₅, DQO, fósforo total, óleos e graxas, nitrogênio amoniacal e nitrogênio total (BMU, 2004, BRASIL, 2005 e BRASIL, 2011).

Nos testes experimentais com processo avançado UV e UV/H₂O₂ realizados em laboratório com os micropoluentes orgânicos pertencentes aos grupos de higiene pessoal, repelente e fármacos, pode-se constatar que houve uma degradação na concentração das substâncias, conforme a condição do tempo, pH e filtragem. Observou-se que os tratamentos apresentaram um melhor resultado com amostras filtradas com pH 4, com tempo de contato de 5 minutos.

A comparação dos resultados obtidos entre os tratamentos UV e UV/H₂O₂ demonstra que cada micropoluido teve uma resposta diferente para cada procedimento. No tratamento UV os resultados foram melhores com as substâncias HHCB, diclofenaco, com as amostras filtradas de pH 4, com tempo de 5 minutos de contato. Já o tratamento UV/H₂O₂ apresentou um resultado mais eficaz com os poluentes HHCB – lactona, AHTN e lidocaína, nas amostras filtradas, com pH 4; sendo que o composto HHCB – lactona apresentou uma degradação na amostra

filtrada, com pH 9, no final de 5 minutos de tratamento. No que se refere às substâncias DEET e carbamazepina os resultados foram semelhantes tanto para o tratamento UV nas amostras filtradas para e não filtradas, com pH 4, com o tempo de 5 minutos.

Dentre os tratamentos utilizados no processo experimental nesse trabalho, o que apresentou uma resposta na degradação da maioria dos micropoluentes foi o tratamento UV/H₂O₂. De tal modo pode-se concluir que o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂, é indicado para o tratamento de efluente doméstico na degradação de compostos orgânicos de acordo com o seu tempo de contato e um pH ácido.

Através deste estudo foi possível verificar que os micropoluentes orgânicos podem ser degradados dos efluentes das estações de tratamento doméstico, por meio dos processos oxidativos avançados, mesmo que as legislações ambientais vigentes na Alemanha e no Brasil ainda não possuam padrões de lançamento específico para estas substâncias.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS POSTERIORES

Para novos estudos sobre esse tema segue algumas sugestões:

- ✓ Realizar testes ecotoxicológicos com cada micropoluentes;
- ✓ Desenvolver testes experimentais isolado com cada micropoluente orgânico com os tratamentos POAs;

REFERÊNCIAS

AICHER, C.; DIESEL, V. **Políticas ambientais na Europa: Leitura a partir da perspectiva do “Advocacy coalition framework”**. Revista Extensão Rural, DEAER/CPGExR – CCR – UFSM, Ano XI, Jan – Dez de 2004

ALVES, A. F.; SCOPEL, I. **Legislação brasileira: alguns dos seus norteamentos**. XI – EREGEO – Simpósio Regional de Geografia. Jataí – GO. 2009. Disponível em: <<http://www.eregeo.agbjatai.org/anais/textos/53.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2011.

AMARAL, K. L. **Uso de água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos**. Tese de Doutorado, UFRJ. Rio de Janeiro – RJ; 2008.

AMIM, M. M.; HASHEMI, H.; BINA, B.; ATTAR, H. M.; FARROKHZADEH, H.; GHASEMIAN, M. **Pilot-scale studies of combined clarification, filtration, and ultraviolet radiation systems for disinfection of secondary municipal wastewater effluent**. Desalination, v. 260, p. 70–78. 2010.

ANA. Agência Nacional de Águas (2001). **Gestão de bacias no Brasil**. Brasília. Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/conjuntura/grh_singreh.htm>. Acesso em: 23 mar. 2011.

ANDREOZZI, A.; R.; CAPRIOA, V.; INSOLA, A.; MAROTTAA, R. Advanced oxidation process (aop) for water purification and recovery. Catalysis Today, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANDREOZZI, A.; R.; CAPRIOA, V.; MAROTTAA, R.; VOGNA, D. **Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system**. Water Research, v. 37, p. 993–1004. 2003.

ANVISA. **RDC. Nº 343, de 13 dezembro de 2005**: Resolução Nº. 343/2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da saúde. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/notifica_procedimentos.htm>. Acesso em: 23 mar. 2011.

ARAUJO F. V. F.; YOK, L.; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Química Nova, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ARRUDA, T. L.; JARDIM, W. F. **Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de fenton**. Química Nova, v. 30, n. 7, p. 1628-1632, 2007.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T.; BAHNEMANN, D. **H₂O₂/UV and Fe²⁺/H₂O₂/UV-c versus Tio/UV-a treatment for reactive wastewater**. Journal of Environmental Engineering, v.126, p. 903-911, 2000.

AVISAR, D.; LESTERA, Y.; MAMANE, H. **pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water**. Journal of Hazardous Materials, v. 175, p. 1068–1074, 2010.

BALCIOGLU, I. A.; ÖTKER, M. **Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes**. Chemosphere 50, p. 85-95.

BALK, F.; FORD, R. A. **Environmental Risk Assessment for the Polycyclic Musks AHTN and HHCB in the EU. Part I. Fate and exposure assessment**. Toxicology Letters. V.111: p. 57-79.1999.

BELOSEVIC, M.; CRAIK, S. A.; STAFFORD, J. L.; NEUMANN, N. F.; KRUTHOF, J.; SMITH, D. W. **Studies on the resistance/reactivation of Giardia muris cysts and Cryptosporidium parvum oocysts exposed to medium-pressure ultraviolet radiation**. Fems Microbiology Letters, v. 204, p.197-203, 2001.

BILA, D. M.; Dezotti, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BORSOI, Z. M. F.; TORRES, S. D. A. **A política de recursos hídricos no Brasil**. Revista do BNDES, Rio de Janeiro, v. 4, n. 8, p.143 – 166, dez. 1997.

BMU (BUMDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT). **Gesetz zur Neuregelung des Wasserrechts, 2010**. Disponível em: <<http://www.bmu.de/gewaesserschutz/downloads/doc/6900.php>> Acesso em: 16 mar. 2011.

BMU (BUMDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT). **Anhang 1 Häusliches und kommunales Abwasser, 2004**. Disponível em: <http://www.gesetze-im-internet.de/abwv/anhang_1_8.html> Acesso em: 19 jul. 2011.

BRASIL. **Lei N°. 9.433, de 08 de Janeiro de 1997.** Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 09 de Janeiro de 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9433.htm> Acesso em: 23 mar. 2011.

BRASIL. **Resolução CNRH N°. 016, de 08 de maio de 2001.** Sobre diretrizes, criterios e condicionamentos da outorga previa e de direito de uso de recursos hidricos. Diário Oficial da União, 14 maio. 2001. Disponível em: <http://www.cnrh.gov.br/sitio/index.php?option=com_content&view=article&id=14>. Acesso em: 23 mar. 2011.

BRASIL. **Resolução CONAMA N°. 357, de 17 de marco de 2005.** Dispõe sobre a classificacao dos corpos de agua e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condicoes e padroes de lançamento de efluentes e dá outras providencias. Diário Oficial da Uniao, 18 de marco de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 23 mar. 2011.

BRASIL. **Resolução CONAMA N°. 430, de 13 de maio 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. Diário Oficial da União publicação nº 92, 16 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 28 jul. 2011.

BREDARIOL, C. S. **Conflito ambiental e negociação para uma política local de meio ambiente.** Rio de Janeiro – RJ. Tese de Doutorado – URFJ. 2001.

BUDAVARI, S. **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.** Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., (ed.). The Merck Index, Inc., p. 1691. 1996.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G.; **O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica.** Química Nova, v. 26, n. 6, p. 913–921, 2003.

CANONICA, S.; MEUNIERA, L.; GUTENA, U. V. **Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water.** Water Research, v. 42, p. 121–128, 2008.

CARVALHO, P. H. V. **Desenvolvimento de método para determinação de resíduos de pesticidas em planta medicinal *Cordia salicifolia* utilizando as técnicas de SPD, GC/MS e HPLC-UV.** 2009. 118p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvam, 2009.

CHANEY, L. A.; WINEMAN, R. W.; ROCKHOLD, R. W.; HUME, A. S. **Acute effects of an insect repellent, N,N-Diethyl-m-toluamide, on Cholinesterase inhibition induced by Pyridostigmine Bromide in Rats.** Toxicology and Applied Pharmacology, n. 165, p. 107–114, 2000.

CHATZISYMEON, E.; DROUMPALI, A.; MANTZAVINOS, D.; VENIERI, D. **Disinfection of water and wastewater by UV-A and UV-C irradiation: application of real-time PCR method.** Photochem. Photobiol. Sci., v. 10, p. 389–395, 2011.

CHEMBASE. **Chemical Compounds Database.** © 2007-2011 por Chembase.com. http://www.chembase.com/cbid_3033.htm. Disponível em: 18 de março de 2011.

CKAIK, S. A.; FINCH, G. R.; BOLTON, J. R.; BELOSEVIC, M. **Inactivation of giardia muris cysts using Medium-pressure ultraviolet radiation in Filtered drinking water.** Water Research. v. 34, n. 18, p. 4325-4332, 2000.

CKAIK, S. A.; WELDON, D.; FINCH, G. R.; BOLTON, J. R.; BELOSEVIC, M. **Inactivation of cryptosporidium parvum oocysts using medium- and low-pressure ultraviolet Radiation.** Water Research. v. 35, n. 6, p. 1387–1398, 2001.

CLARKE, N., KNOWLES, G. High purity water using H_2O_2 and uv radiation. **Effluent and Water Treatment Journal**, v. 22, p. 335-341, 1982.

CHEMBASE. **Chemical compounds database: Search compounds.** Disponível em: <http://www.chembase.com/cbid_4284.htm>. Acesso em: 18 jul. 2011.

COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. **O futuro roubado.** Porto Alegre: L&PM, 2002.

COSMOQUIMICA IND E COMÉRCIO LTDA. **Ficha de informações de segurança de produto químico.** Disponível em : 21 de Setembro de 2011. <http://cosmoquimica2.tempsite.ws/waUpload/002211120119382.pdf>.

COSTA, C. G. **Destilação Solar: aplicação no tratamento de efluentes líquidos de laboratórios**. 2008. 63p. Dissertação (Mestrado em Química), UnB, Brasília, 2008.

COSTANZO, S. D.; WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; KOLPIN, D. W.; SANDSTROM, M. W. **Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N, N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments?** Science of the Total Environment, v. 384, p. 214–220, 2007.

DANESHVAR, B. N.; RABBANIA, M.; MODIRSHAHLAC, N.; BEHNAJADY, M. A. **Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products**. Journal of Hazardous Materials B, v. 118, p. 155-160, 2005.

DÍAZ-CRUZ, M.S., BARCELÓ, D. **Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems**. TrAC Trends in Analytical Chemistry. v. 28, p. 708-717, 2009.

DECLARAÇÃO DA CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL - Declaração Rio de Janeiro de 1992. Disponível em:
<<http://www.defensoria.sp.gov.br/Documentos/meioambiente/deenvolvimento/1992.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2011.

DE JONG, R. H.; BONIN, J. D.: **Deaths from local anesthetic-induced convulsions in mice**. Anesth Analg. V.59: 401 -405, 1980.

DIRECTIVA 75/440/CEE. **Do Conselho, de 16 de Junho de 1975, relativa às qualidades das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros do Conselho, de 16 de Junho de 1975, relativa às qualidades das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros**. JO n.º L 194 de 25.7.1975, p.26. Disponível em:
http://dqa.inag.pt/dqa2002/pdf/dir_75_440_06.pdf. Acesso em 11 de Novembro de 2011.

DIRECTIVA DE 76/464/CEE. **Do Conselho, de 4 de Maio de 1976, relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas lançadas no meio aquático da Comunidade**. JO n.º L 129 de 18.5.1976, p.23. Disponível em:
http://dqa.inag.pt/dqa2002/pdf/dir_76_464_07.pdf. Acesso em: 12 de Novembro de 2011.

DIRECTIVA 91/271/CEE. Do Conselho, de 21 de Maio de 1991, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas. JO L 135 de 30.5.1991, p. 40—52. Disponível em: http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=PT&numdoc=391L0271&model=guichett. Acesso em 12 de Novembro de 2011.

DIRECTIVA 91/676/CEE. Do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. JO L 375 de 31.12.1991, p. 1—8. Disponível em: http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=PT&numdoc=391L0676&model=guichett. Acesso em 12 de Novembro de 2011.

DIRECTIVA 96/61/CEE. Do Conselho de 24 de Setembro de 1996 relativa à prevenção e controlo integrados da poluição. Jornal Oficial nº L 257 de 10/10/1996 p. 0026 – 0040. Disponível em: <http://www.povt.qren.pt/tempfiles/20080129092636moptc.pdf>. Acesso em 12 Novembro de 2011.

DIRECTIVA 98/15/CEE. Da comissão de 27 de fevereiro de 1998 que altera a directiva 91/271/cee no que respeita a determinados requisitos estabelecidos no seu anexo I. JO L 67 de 7.3.1998, p. 29—30. Disponível em: http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=PT&numdoc=398L0015&model=guichett. Acesso em 12 de Novembro de 2011.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

EPA. UV Disinfection Guidance Manual. November 2006 - For the Final LT2ES. Disponível em: http://www.epa.gov/safewater/disinfection/lt2/pdfs/guide_lt2_uvguidance.pdf. Acesso em: 28 set. 2011.

EPA – Environmental Protection Agency. Prevention Pesticides and Toxic Substances. Reregistration Eligibility Decision (RED) DEET. September, 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/0002red.pdf>. Acesso em: 28 set. 2011.

FARRÉ, M.; PEREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELO, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. Trends in Analytical Chemistry, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2010.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. **Ecotoxicology of human pharmaceuticals**. Aquatic Toxicology, v.76, p.122–159; 2006.

FERRAZ, C.; MOTTA, R. S. **Regulação, mercado ou pressão social? Os determinantes do investimento ambiental na indústria**. Rio de Janeiro: IPEA. p. 17. 2002.

FRANCO, P. L. P. **Análise da potencialidade do reúso indireto potável: estudo de caso da ETE Atuba Sul, Região Metropolitana de Curitiba**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) UFPR, Curitiba, 2010.

GAMA, R. G. **Uso da água, gestão de recursos hídricos e complexidades históricas no Brasil: Estudo sobre a bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul**. Rio de Janeiro - RJ: Dissertação de Mestrado - (ENCE/IBGE), 2009.

GARCÍA, E. F.; LOPES, J.; CARLOS, L.; CAPPARELLI, A. **Evaluation of the efficiency of photodegradation of nitroaromatics applying the UV/H₂O₂ Technique**. Environmental Science & Technology, v. 36, n. 18, p. 3936-3944, 2002.

GEBHARDT W.; SCHRÖDER, H. F. **Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation**. J. Chromatogr. A, v. 1160, p. 34-43, 2007.

GIOVANNETTI, M.; MACHADO, M. A. C.; BORRELLI JR, M.; IKEJIRI, C. I.; ALLONSO, N.; BRANCO, P. D.: **Necrose tecidual: efeito colateral do Voltaren® - relatos de caso e discussão da fisiopatologia**. Rev. Hosp. Clín. Fac. Med. S. Paulo 48(1): 39-42, 1993.

GIRI, R. R.; OZAKI, H.; TAKAYANAGI, Y.; TANIGUCHI, S.; TAKANAMI, R. **Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution**. Int. J. Environ. Sci. Tech., v. 8, p. 19-30, 2011.

GLAZE, W. H.; KANG, J. -W.; CHAPIN, D. H. **The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation**. Ozone Sci. Engin., v. 9, p. 335-352, 1987.

GLAZE, W. H.; LAY, Y.; KANG, J. **Advanced oxidation processes. a kinetic model for oxidation of 1, 2 – dibromo-3-chloropropane in water by combination of hydrogen peroxide and uv radiation**. Ind. Eng.Chem. Res., v. 34, p. 2314–2323, 1995.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., 2004b, “**A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods**”. *Advances in Environmental Research*, v.8, pp. 553-597.

GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKI, K. **UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples**. *Analytical Chimica Acta*, v. 325, 1996.

GONÇALVES, R. F.; JORDÃO, E. P.; SOBRINHO, P. A. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Vitória: Departamento de Saneamento Ambiental da UFES, 2003.

GOODING, M. P.; NEWTON, T. J.; BARTSCH, M. R.; HORNBUCKLE, K. C. **Toxicity of synthetic musks to early life stages of the freshwater mussel *Lampsilis cardium***. Arch. Environ. Contam. Toxicol, v. 51, p. 549–558, 2006.

GOOGLE. **API do Google Maps**. Retirado de: Disponível em: [http://maps.google.com.br/maps?pq=rios+enz,+neckar+e+reno&hl=pt-BR&sugexp=ppwe&cp=1&gs_id=6s&xhr=t&q=\(Mas+do+ISWA+Universiade+de+Stuttgart\)&gs_sm=&gs_upl=&bav=o](http://maps.google.com.br/maps?pq=rios+enz,+neckar+e+reno&hl=pt-BR&sugexp=ppwe&cp=1&gs_id=6s&xhr=t&q=(Mas+do+ISWA+Universiade+de+Stuttgart)&gs_sm=&gs_upl=&bav=o). Acesso em 13 de Novembro de 2011.

HAGGARD, B. E.; GALLOWAY, J. M.; REED GREEN, W.; MEYER, M. T. **Pharmaceuticals and other organic chemicals in selected North – Central and Northwestern Arkansas streams**. Journal of Environmental Quality – Technical Reports: Surface Water Quality, v. 35, p. 1078–1087, 2006.

HASSEN, A.; MAHROUK, M.; OUZARI, H.; C, M.; BOUDABOUS, A.; DAMELIN COURT, J. J. **UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device**. Bioresource Technology, v. 74, p. 141-150, 2000.

HERA. **Guidance document methodology. human and environmental risk assessment polycyclic musks AHTN and HHCB. HERA (AISE/CEFIC)**. 2004. Disponível em: <<http://www.heraproject.com/files/Guidancedocument.pdf>>. Acesso em 26 jul. 2011.

HIJNEN, W. A. M.; BEERENDOK, E. F.; MEDEMA, G. J. **Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review.** Water Research, v. 40, p. 3-22, 2006.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. **Advanced Chemical Oxidation: Its Present role and Potential future in hazardous waste treatment.** Waste Management, v. 13, p. 361-377, 1993.

HUPFAUF, K. R.; **Elimination von somatischen und f-spezifischen Bakteriophagen, sowie enteropathogenen Viren aus Abwasser mittels Membranbelebungsverfahren. Elimination of coliphages, f-specific-phages and entero-pathogenic viruses in sewage wastewater through membrane filtration.** Dissertation. 2007. Universität zu Tübingen. Disponível em: <http://tobias-lib.uni-tuebingen.de/volltexte/2007/2998/>. Acesso 13 de Novembro de 2011.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1830&id_pagina=1>. Acesso em: 17 mar. 2011.

IKEHATA K.; NAGHASHKAR N.J.; EL-DIN M.G. **Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review.** Ozone: Sci. Technol., v. 28, p. 353-414, 2006.

JONES, K. C.; VOOG, P. **Persistent organic pollutant (POPs): state of the science.** Environmental Pollution, v. 100, p. 209-221, 1999.

JONVILLE, A. P; BARBIER, P; BLOND, M. H. **Accidental lidocaine overdose in an infant.** J Toxicol Clin Toxicol. V. 28, p.101-106. 1990.

J.O.C.E. JORNAL OFICIAL DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. **DIRECTIVA 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000.** Disponível em: <http://dqa.inag.pt/dqa2002/pdf/D_Q.pdf> Acesso em: 15 mar. 2011.

J.O.C.E. JORNAL OFICIAL DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. **DIRECTIVA 2008/105/CE do Parlamento Europeu e o Conselho de 16 de dezembro de 2008 relativas a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE do Conselho, e que altera a Directiva 2000/60/CE.** Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:PT:PDF>> Acesso em: 15 mar. 2011.

KIM, I. H.; TANAKA, H.; IWASAKI, T.; TAKUBO, T.; MORIOKA, T.; KATO, Y. **Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with Ozone, UV and H₂O₂**. Water Sci. Technol., v. 57, p. 195–200, 2008.

KIM, I. H.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. **Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan**. Journal of Hazardous Materials, v. 166, p. 1134–1140, 2009.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment**. Chem. Rev. v. 30, p. 671-698, 1993.

LI, K.; STEFAN, M.; CRITTENDEN, J. **Trichloroethene Degradation by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process: Product Study and Kinetic Modeling**. Environ. Sci. Technol, v. 41, p. 1696-1703, 2007.

LIBERT, L.; NOTARNICOLA, M.; PETRUZZELLI, D. **Advanced treatment for municipal wastewater reuse in agriculture. UV disinfection: parasite removal and by-product formation**. Desalination, v. 152, p. 315-324. 2002.

LIE, R. L.; VERMEER, B. J.; EDELBROEK, P. M. **Severe lidocaine intoxication by cutaneous absorption**. J Am Acad Dermatol. V. 23. P. 1026-1028. 1990.

LINDEN, K. G.; AMSHIN, G.; FAUBERT, G.; CAIRNS, W.; SOBSEY, M. D. **UV disinfection of *Giardia lamblia* cysts in water**. Environ. Sci. Technol., v. 36, p. 2519-2522. 2002.

LOGANATHAN, G. B.; KANNAN, K. **Global organochlorine contamination trends: an overview**. AMBIO, v. 23, p. 187-190, 1994.

LOPEZ, A.; BOZZI, A.; MASCOLO, G.; KIWI, J. **Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 156, p. 121-126. 2003.

LORENTZ, A. C. M. **A proteção ao meio ambiente na união européia: Considerações a partir do tratado da comunidade européia e perspectivas como o advento da constituição européia**. Revista Amazônia Legal de Estudos sócio-jurídico-ambientais, Cuiabá, ano 1, n. 2, p. 171-184, jul.-dez., 2007.

MANRIQUE, W. G. **Toxicidade aguda e risco ecotoxicológico do fipronil para o Guaru (*Poecilia reticulata*) e dissipação no ambiente aquático**. 2009. 56p. Dissertação (Mestrado em Aquicultura), UNESP, Jaboticabal, 2009.

MARTIN, C.; MOEDER, M.; DANIEL, X.; KRAUSS, G.; SCHOSSER, D. **Biotransformation of the Polycyclic musck HHCB and AHTN and metabolite Formation by fungi occurring in freshwater environments**. Environmental Science & Technology, v. 41, n. 15, p. 5395 – 5402. 2007.

MARTINS, A. C. O. **Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ na oxidação da carbamazepina: avaliação por ensaios respirométricos e ecotoxicológicos**. 2009. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) UNICAMP, Campinas, 2009.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química Nova, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA): **Secretaria de Articulação Institucional e Cidadania Ambiental - Departamento de Cidadania e Responsabilidade Socioambiental: Agenda 21**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=conteudo.monta&idEstrutura=18>>. Acesso em: 20 jul. 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA DOS RECURSOS HÍDRICOS E DA AMAZÔNIA LEGAL): **Recursos hídricos no Brasil**. 1998. Disponível em: <http://cediap.ourinhos.unesp.br/material/recursos_hidricos_brasileiros.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2011.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI. **Cfd modeling of metronidazole degradation in water by the UV/H₂O₂ process in single and multilamp photoreactors**. Ind. Eng. Chem. v. 49, p. 5367–5382. 2010.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. **Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes**. Journal Chemosphere – Global Change Science. v. 40, p. 369-373, 2000.

MORAES, C. M.; ABRAMI, P.; GONÇALVES, M. M.; FILHO, N. A. **Preparação e caracterização físico-química de complexos de inclusão entre anestésicos locais e hidroxipropil β ciclodextrina**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 4, 777-784, 2007.

MORENO, I. J. **Uma experiência de gestão de recursos hídricos:** a implantação de uma proposta para o estado do Rio de Janeiro. 2006. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

MORITA, S.; NAMIKOSHI, A.; HIRATA, T.; OGUMA, K.; KATAYAMA, H.; OHGAKI, S.; MOTOYAMA, N. FUJIWARA, M. **Efficacy of UV Irradiation in Inactivating *Cryptosporidium parvum* Oocysts.** Applied and Environmental Microbiology, v. 68, n. 11, p. 5387–5393. 2002.

MOUAMFON, M. V. N.; LI, W.; LU, S.; CHEN, N.; QIU, Z.; LIN, K. **Photodegradation of Sulfamethoxazole Applying UV- and VUV-Based Processes.** Water Air Soil Pollut: DQI: 10.1007/s11270-010-0639-y. 2010.

MOURA, J. A. **Estudo da eficiencia de estações de tratamento de esgoto (ETE) e estações de tratamento de água (ETA) na eliminação de resíduos de estrógenos naturais e sintéticos na UGRHI - 13 (Tiete - Jacaré).** 2009. 189p. Tese (Doutorado em Química) UNESP, Araraquara, 2009.

NEELY, W.B, BLAU, G.E. **Environmental Exposure from Chemicals.** Vol 1. CRC Press, Inc.; Boca Raton, FL. (Eds.) (1985).

OGUMA, K.; KATAYAMA, H.; MITANI, H.; MORITA, S. HIRATA, T.; OHGAKI, S. **Determination of pyrimidine dimers in *escherichia coli* and *cryptosporidium parvum* during UV light inactivation, photoreactivation, and dark repair.** Applied And Environmental Microbiology, v. 67, p. 4630–4637. 2001.

OLIVEIRA, L. D. **A Geopolítica do Desenvolvimento Sustentável em questão: reflexões sobre a Conferência do Rio de Janeiro (Eco-92).** 1º SIMPGEO/SP, Rio Claro, 2008. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/simpgeo/137-147leandro.pdf>> Acesso em: 20 mar. 2011.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R .F. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton.** Química Nova, v. 24, n. 2, 2003.

OLIVEIRA, A. S. **Tratamento de esgoto pelo sistema de lodos ativados no município de Ribeirão Preto, SP:** avaliação da remoção de metais pesados. 2006. 118p. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública). Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2006.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Declaração de Estocolmo sobre o Meio Ambiente Humano de 1972**. 1972. Disponível em: <http://www.dhnet.org.br/direitos/sip/onu/doc/estoc72.htm>. Acesso em 11 de Novembro de 2011.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Declaração do Rio de Janeiro sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento de 1992**. 1992. Disponível em: http://www.fatma.sc.gov.br/download/biblioteca_ambiental/Declara%E7%E3o%20do%20Rio%20de%20Janeiro.doc. Acesso em 11 de Novembro de 2001.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA JR, F. G. **Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays**. Journal of Hazardous Materials. v. 172, n. 15, p. 330-337. 2009.

PARANÁ. **Lei N°. 12.726, 26 de novembro de 1999**. Institui a Política Estadual de Recursos Hídricos e adota outras providências. Diário Oficial do Estado do Paraná, 29 de novembro de 1999. Disponível em: <http://celepar7cta.pr.gov.br/SEEG/sumulas.nsf/9973229f063f4a8d03256c2f007a992a/8c56f0aff5b8de3903256e990068a3bb?OpenDocument>. Acesso em: 23 mar. 2011.

PARANÁ. **Decreto N°. 4.646, de 31 de agosto de 2001**. Dispõe sobre o regime de outorga de direitos de uso de recursos hídricos e adota outras providências. Diário Oficial do Estado do Paraná, 31 de agosto de 2001. Disponível em: <http://celepar7cta.pr.gov.br/SEEG/sumulas.nsf/2b08298abff0cc7c83257501006766d4/2f917fbcb2c0829803256e990064ce0c?OpenDocument>. Acesso em: 24 mar. 2011.

PARANÁ. **Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Resolução SEMA 021/09**. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Diário Oficial do Estado do Paraná, Curitiba, n. 7962, p. 13-16, 2009.

PEREIRA, V. J.; WEINBERG, H.; LINDEN, K.; SINGER, P. **UV Degradation Kinetics and Modeling of Pharmaceutical Compounds in Laboratory Grade and Surface Water via Direct and Indirect Photolysis at 254 nm**. Environ. Sci. Technol, v. 41, p. 1682-1688. 2007.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: **Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes**. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 130 - 136. 2005.

PETERS, E. L.; PIRES, P. T. L. **Manual de direito ambiental**. 2. ed. Curitiba: Juruá 2002.

PETROVA, G. S. **Elimination of ten organic micropollutants in water via advanced oxidation processes (AOPs)**. Duisburg: Bachelor Thesis, 2010.

PIRES, M. R. **Desinfecção de esgotos com radiação ultravioleta**: influência da qualidade do efluente e da fotorreativação. 2002. 198p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) UNICAMP, Campinas, 2002.

PITA, F. A. G. **Tratamento de águas residuais domésticas**. Coimbra: Apostila volume II; Universidade de Coimbra, 2002.

PNUMA. **Perspectivas do meio ambiente mundial – GEO3: Passado, presente e futuro**. IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis e UMA - Universidade Livre da Mata Atlântica. 2004. Disponível em: <http://www.worldwatch.org.br/geo_mundial_arquivos/capa_pretexto.pdf> Acesso em: 11 mar. 2011.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. **Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide**. Journal of Hazardous Materials, v. 129, p. 64–68. 2006.

POLEZI, M.; GUIMARÃES, J. R. (2003). **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente da ETE Jesus Neto (Sabesp) para fins de reuso**. In AIDIS; Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Saneamento Ambiental. Ética e Responsabilidade Social. Joinville: ABES, 2003.

QUEIROZ, F. A. **Meio ambiente e comércio na agenda internacional: a questão ambiental nas negociações da OMC e dos blocos econômicos regionais**. Revista Ambiente & Sociedade, v. VIII, n. 2, jul./dez. 2005.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 2007. 116p. Dissertação (Mestrado em Química), UNICAMP, Campinas, 2007.

REIS, F. R. W.; BARREIRO, J. C.; VIEIRA, E. M.; CASS, Q. B. **Fármacos, etes e corpos hídricos**. Revista Ambi-Água, v. 2, n. 3, p. 54-61, 2007.

ROCHELLE, P. A.; FALLAR, D.; MARSHALL, M. M.; MONTELONE, B. A.; UPTON, S. J.; WOODS, K. **Irreversible UV Inactivation of *Cryptosporidium* spp. Despite the Presence of UV Repair Genes**¹. *J. Eukaryot. Microbiol.*, v. 51, n. 5, p. 553–562. 2004.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. **Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 151, p. 129-135. 2002.

ROSA, G. A. B. **Estudos dos efeitos do fármaco propranolol para *Ceriodaphnia Silvestrii* (Cladocera, crustácea) com ênfase em efeitos nas populações**. São Paulo: IPEN, 2008.

ROSARIO-ORTIZ, F. L.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. **Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater**. *Water Research*, v. 44, p. 1440 – 1448. 2010.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R.: **Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water**. *Water Research*. v. 31, p. 787, 1997.

SANDERSON, H.; JOHNSON, D.J.; WILSON, C. J.; BRAIAN, R.A.; SOLOMON, K. R. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicol. Letters*. V. 144.p. 383-395. 2003.

SANTOS, L. H. M. L.M.; ARAUJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MOTENEGRO, M. C. B. S. M. **Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment**. *Journal of Hazardous Materials*, n.175, p. 45–95, 2010a.

SANTOS, E. R.; CORREIA, F. C.; WANG, S. H. **UV-Ozone reactor with modified high pressure mercury vapor lamp for surface treatment of transparent conductive oxides used in electroluminescent polymeric devices**. *Química Nova*, v. 33, n. 8, p.1779 – 1783, 2010b.

SAPACH, R.; VIRARAGHAVAN, T. **An Introduction to the Use of Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation: An Advanced Oxidation Process**. *J. Environ. Sci. Health*, v. A32(8), 1997.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PERINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. **Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds**. *Catalysis Today*, v. 76, p.301-315. 2002.

SCHRANK, S. G., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R. F. P. M., SCHRÖDER, H. F. **Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters**. *Chemosphere*, v. 60, p. 644-655. 2005.

SHIN, G. A.; LINDEN, K. G.; ARROWOOD, M. J.; SOBSEY, M. D. **Low-Pressure UV Inactivation and DNA Repair Potential of *Cryptosporidium parvum* Oocysts**. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67, p. 3029–3032. 2001.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo**. *Ambi-Agua*, v. 4, n. 3, p. 169-180, 2009.

SCHREURS, R.H.; QUAEDACKERS, M.E.; SEINEN, W. **Transcriptional activation of estrogen receptor ERalpha and ERbeta by polycyclic musks is cell type dependent**. *Revista Toxicol Appl Pharmacol*; 183 (1): 1-9. (2002).

SUDERHSA - Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Portaria n. 019/2007**. Estabelece as normas e procedimentos administrativos para a análise técnica de requerimentos de Outorga Prévia e de Outorga de Direito de Uso de Recursos Hídricos para empreendimentos de saneamento básico e dá outras providências. Diário oficial do Paraná, Curitiba, 22 de maio de 2007. Disponível em: <<https://www.documentos.dioe.pr.gov.br/dioe/consultaPublicaPDF>>. Acesso em: 23 mar. 2011.

STEFAN, M.; MACK, J.; BOLTON, J. **Degradation Pathways during the Treatment of Methyl *tert*-Butyl Ether by the UV/H₂O₂ Process**. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 650-658. 2000.

SWAN, G. E., CUTHBERT, R., QUEVEDO, M., GREEN, R. E., PAIN, D. J., BARTELS, P., CUNNINGHAM, A. A., DUNCAN, N., MEHARG, A., OAKS, J. L., PARRY-JONES, J., SCHULTZ, S., TAGGART, M. A., VERDOORN, G. H., WOLTER, K. **Toxicity of diclofenac in *Gyps vultures***. *Biol. Lett.* 2, 1–4. 2006.

TAMBOSI, J. L YAMANAKA, L. Y., MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J. SCHRÖDER, H. F. R. **Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP)**. Química Nova, v. 33. p. 411-420. 2010.

TEXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados conceitos teóricos**. Caderno Temático. v. 3, Unicamp, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. A.; LEAL, E. S. **Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados**. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TSUJI, K.; WATANUKI, T.; KONDO, F.; WATANABE, M. F.; SUZUKI, S.; NAKAZAWA, H.; SUZUKI, M.; UCHIDA, H.; HARADA, K. **Stability of microcystins from cyanobacteria - II. Effect of UV light on decomposition and isomerization**. Toxicon, v. 33, n. 12, p. 1619-1631. 1995.

TUCCI, C. E. M. **Modelos Hidrológicos**. Porto Alegre: Ed. da Universidade - UFRGS – ABRH, 1998.

UMBUZEIRO, G. A.; KUMMROW, F.; REI, F. F. C. R. **Toxicologia, padrões de qualidade de água e a legislação**. Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente, v. 5, n. 1, p. 1-15. 2010.

USEPA. **Método 3510c**: separatory funnel liquid – liquid extraction. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3510c.pdf>> Acesso em 28 mar. 2011.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M. **Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine**. Chemosphere, v. 54, p. 497 – 505. 2004.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed., Belo Horizonte: SEGRAC, 1996.

WANG, G-S, CHEN, H. W, KANG, S. F. **Catalyzed UV oxidation of organic pollutants in biologically treated wastewater effluents**. The Science of the Total Environment, n. 277, p. 87- 94, 2001.

WATTS, M. J.; LINDEN, K. G. **Photooxidation and subsequent biodegradability of recalcitrant tri-alkyl phosphates TCEP and TBP in water**. Water Research, v. 42, p. 4949 - 4954. 2008.

WOLLENBERGER, L.; Breitholtz, M, Kusk, K. O., Bengtsson, B-E. **Inhibition of larval development of the marine copepod *Actia tonsa* by four synthetic musk substances**. Sci. Total Environment . 2003.

WRIGHT, H. B.; CAIRNS, W. L. **Ultraviolet Light**. CEPIS; OPS. Regional symposium on water quality: effective disinfection. Lima, CEPIS, 1998, p.1-26

YUAN, F.; HU, C.; QU, M.; YANG, M. **Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂**. Water Research, v. 43, p. 1766 – 1774. 2009.

YOUNG, L. Y., KODA-KIMBLE, M. A. **Applied Therapeutics. The Clinical Use of Drugs**. 6 ed. Vancouver, WA., Applied Therapeutics. p. 22-23. Inc. 1995.

ZEIGER, E. N, N-Diethyl-m-toluamide (DEET). **Review of Toxicological Literatue**: Nacional Institute of Environmental Health Sciences. p. 3-99, 1999.

ZIMMER, J. L.; SLAWSON, R.M.; HUCK, P. M. **Inactivation and potential of *Cryptosporidium parvum* following low and medium pressure ultraviolet irradiation**. Water Research. v. 37, p. 3517 – 3523, 2003.